



PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 7 : H01M 4/00	A2	(11) International Publication Number: WO 00/49669 (43) International Publication Date: 24 August 2000 (24.08.00)
(21) International Application Number: PCT/US00/04204 (22) International Filing Date: 18 February 2000 (18.02.00) (30) Priority Data: 60/120,842 19 February 1999 (19.02.99) US (71) Applicant (for all designated States except US): AMTEK RESEARCH INTERNATIONAL LLC [US/US]; 250 N. Hansard Avenue, P.O. Box 127, Lebanon, OR 97355 (US). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): EMANUEL, James [US/US]; 4485 NW Queens Avenue, Corvallis, OR 97330 (US). YOUNG, James [US/US]; 18160 Cottonwood Road, Sunriver, OR 97707 (US). PEKALA, Richard, W. [US/US]; 2839 NW Larkspur Place, Corvallis, OR 97330 (US). (74) Agent: ANGELLO, Paul, S.; Stoel Rives LLP, 900 SW Fifth Avenue - Suite 2600, Portland, OR 97204-1268 (US).		(81) Designated States: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>Without international search report and to be republished upon receipt of that report.</i>
(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTIVE, FREESTANDING MICROPOROUS POLYMER SHEET (57) Abstract <p>A freestanding, microporous polymer sheet (52, 56) is composed of a polymer matrix binding and electrically conductive matrix. The polymer matrix preferably includes UHMWPE, and the electrically conductive matrix preferably is in powder form. The UHMWPE is of a molecular weight that provides sufficient molecular chain entanglement to form a sheet with freestanding characteristics. Multiple microporous sheets (30) can be wound or stacked in a package filled with an electrolyte to function as electrodes in an energy storage device (86), such as a battery. Metallic layers (81, 83) can be applied to the microporous sheets to function as current collectors in such devices.</p> <div style="text-align: center;"> </div>		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-542574

(P2002-542574A)

(43) 公表日 平成14年12月10日 (2002. 12. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/80		H 0 1 M 4/80	C 4 F 2 0 7
B 2 9 C 47/04		B 2 9 C 47/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	5 G 3 0 1
	3/12		5 H 0 1 7
	3/22		5 H 0 2 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 66 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-600317(P2000-600317)
(86) (22) 出願日 平成12年2月18日(2000. 2. 18)
(85) 翻訳文提出日 平成13年8月20日(2001. 8. 20)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 0 4 2 0 4
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 4 9 6 6 9
(87) 国際公開日 平成12年8月24日(2000. 8. 24)
(31) 優先権主張番号 6 0 / 1 2 0 , 8 4 2
(32) 優先日 平成11年2月19日(1999. 2. 19)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

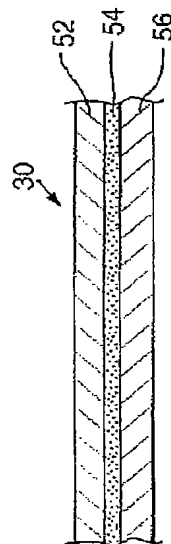
(71) 出願人 アムテック リサーチ インターナショナル エルエルシー
アメリカ合衆国 オレゴン州 97355 レ
パノン ノース ハンサード アヴェニュー
250 ビー オー ボックス 127
(72) 発明者 ジェームス エマニュエル
アメリカ合衆国 オレゴン州 97330 コ
ーヴァリス ノースウェスト クィーンズ
アヴェニュー 4485
(74) 代理人 弁理士 杉村 興作 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性自立マイクロポラスポリマーシート

(57) 【要約】

自立マイクロポラスポリマーシート (52、56) をポリマーマトリックス結合および導電性マトリックスで構成する。ポリマーマトリックスは、好ましくはUHMWPEを含み、かつ導電性マトリックスは、好ましくは粉末状である。UHMWPEは、自立特性を有するシートを作るために十分な分子鎖の絡み合いを与える分子量のものである。多層マイクロポラスシート (30) を電解質で満たした容器内に巻くか、または積み重ね、バッテリー等のエネルギー貯蔵装置 (86) の電流として機能させることができる。金属層 (81、83) をマイクロポラスシートに適用して、このような装置の電流集電体として機能させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 自立マイクロポーラスポリマーウエブであって、該ウエブは導電性を有する材料組成物を結合するポリマーマトリックスを含み、該ポリマーマトリックスが自立特性を有しかつ孔を有するマイクロポーラスウエブを形成するのに十分な分子鎖の絡み合いを付与するような分子量の超高分子量ポリオレフィンを含み、該マイクロポーラスウエブのポリマーマトリックスが約0.2の体積含有率を超えず、かつ該マイクロポーラスの孔が約0.20と約0.8との間の体積含有率を有する、自立マイクロポーラスポリマーウエブ。

【請求項2】 ポリマーウエブに適用されて金属化電流集電体を形成する金属層をさらに含む、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項3】 導電性を有する前記材料組成物が電気化学的に活性な粉体を含む、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項4】 導電性を有する前記材料組成物が電気化学的に活性な粉体を導電剤と組み合わせて含む、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項5】 前記ポリマーマトリックスが押出成形した超高分子量ポリマーウエブである、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項6】 前記超高分子量ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンである、請求項5に記載のポリマーウエブ。

【請求項7】 前記超高分子量ポリオレフィンを、電解液の導入後ゲル化電解質を作るのに十分な量の、フッ化ポリビニリデン、フッ化ポリビニリデンコポリマー、ポリエチレンオキシド、およびポリアクリロニトリルの1種または2種以上と組み合わせた、請求項5に記載のポリマーウエブ。

【請求項8】 複数の電極を有し、電解質で満たした容器内に巻くか、または積み重ねた形のエネルギー貯蔵装置において、導電性を有する材料組成物を結合するポリマーマトリックスを含んだフィルム電極を含み、かつ該ポリマーマトリックスが自立特性を有するマイクロポーラスウエブを形成するのに十分な分子鎖の絡み合いを付与するような量と分子量の超高分子量ポリオレフィンを含む改良を行った、エネルギー貯蔵装置。

【請求項9】 導電性を有する前記材料組成物が電気化学的に活性な粉体を含む

、請求項8に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項10】 前記電気化学的に活性な粉体が、酸化リチウムニッケル、酸化リチウムコバルトおよび酸化リチウムマグネシウムを含むリチウムインターカレーション化合物；酸化鉛（II）、酸化鉛（II，III）および鉛と酸化鉛との混合物；二酸化マンガン；酸化亜鉛；ニッケル；亜鉛；鉛；銀；鉄；酸化鉄；ランタンニッケル（LaNi₅）を含む金属水素化物；酸化コバルト；ニッケル、亜鉛、カドミウムおよびコバルトの水酸化物；天然もしくは合成の黒鉛、カーボンブラック、コークス、メソカーボンマイクロビーズ、または活性炭素を含む、繊維状、粉状もしくはマイクロビーズ状の結晶または非晶質の炭素質材料を含む、請求項9に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項11】 ポリマーウェブに適用されて、前記エネルギー貯蔵装置用金属化電流集電体金属層を作る金属層をさらに含む、請求項8に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項12】 前記金属層が金属格子、有孔金属シート、金属フィルムおよびホイルの一つを含む、請求項11に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項13】 前記金属層がスパッタ析出、無電解析出、電着、プラズマスプレー、または金属スラリーのロール塗布によりマイクロポラスシート上に形成した金属フィルム、またはマイクロポラスフィルムに積層した多孔質もしくは非多孔質金属ホイルのひとつを含む、請求項11に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項14】 前記フィルム電極が、導電性を有する材料を結合する、押出成形した多孔質超高分子量ポリオレフィンウェブである、請求項8に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項15】 前記超高分子量ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンである、請求項8に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項16】 多層ウェブとして形成された電極組立体であって、

陽極層と陰極層との間に位置し、かつ密着して結合した隔壁層；

超高分子量ポリオレフィンから押出成形されたウェブとして成形した該隔壁層；および、

それぞれ超高分子量ポリオレフィンと導電性を有する材料組成物との混合物か

ら押出成形ウェブとして作った、陽極層および陰極層；
を含む、電極組立体。

【請求項17】 前記隔壁層が非導電性充填剤をさらに含む、請求項16に記載の電極組立体。

【請求項18】 それぞれ陽極層および陰極層の異なる方の層に結合して電気化学セルを形成する1対の電流集電体層をさらに含む、請求項16に記載の電極組立体。

【請求項19】 隔壁層と陽極層および陰極層のそれぞれとの間の密着した結合が、押出したまたは積層のうちの1つにより達成された、請求項16に記載の電極組立体。

【請求項20】 陽極層、陰極層および隔壁層からなる単一の電極組立体を多層ウェブとして同時に作る共押出し法であって、

超高分子量ポリオレフィン、可塑剤、および陽極活性材料を陽極押出機に導入して、陽極押出し層を作り、

超高分子量ポリオレフィン、可塑剤、および陰極活性材料を陰極押出機に導入して、陰極押出し層を作り、

超高分子量ポリオレフィン、可塑剤、および非導電性材料充填剤を隔壁押出機に導入して、隔壁押出し層を作り、かつ

陽極、陰極および隔壁押出し層の隣接する層間に密着結合を形成して、陽極押出し層と陰極押出し層との間に隔壁押出物を配置した多層ウェブを形成する、
共押出し法。

【請求項21】 前記密着結合の形成が、陽極層、陰極層および隔壁押出し層を共押出しすることを含む、請求項20に記載の方法。

【請求項22】 前記密着結合の形成が、陽極層、陰極層および隔壁押出し層を正規相することを含む、請求項20に記載の方法。

【請求項23】 1対の電流集電体層の異なる方を陽極押出し層および陰極押出し層のそれぞれに結合して電気化学セルを形成することをさらに含む、請求項21に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は導電性で自立 (freestanding) マイクロポーラスシートの形成方法、特にエネルギー貯蔵装置および他の適当な装置の製造に用いる該シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

エネルギー貯蔵装置に用いる電極の製造に関する例として、次の背景情報を示す。本発明に関連するエネルギー貯蔵装置の構造の詳細に関する説明は、David Linden (主編)、Handbook of Batteries、第2版、McGraw-Hill社 (1995年) に述べられている。多くのエネルギー貯蔵装置の電極の作製は、粉末状の電気化学的に活性な材料、フルオロポリマー、および溶媒を含んだスラリーの形成から始まる。電流集電体として働く金属ホイル上にスラリーを塗布する。電気化学的に活性な材料で被覆された金属ホイルを、次いで乾燥炉に通して溶媒を取り除く。フルオロポリマーは電気化学的に活性な材料と結合する結合剤として作用し、多孔質電極を形成する。しばしば、この電極をカレンダー処理して、電気化学的に活性な材料の体積を増やすかまたは充填比率を圧縮することにより、電流集電体上に被覆した電気化学的に活性な材料を緻密にし、これによって電極の空隙率を減らす。電流集電体は、電気化学的に活性な材料および結合剤の担体としても機能する。なぜなら、これらの2つのものを組み合わせたのでは、自立するために十分な機械的結合性が得られないからである。次いで、電極を帯状に切断して、パッケージ型エネルギー貯蔵装置内に巻いて入れるか、または積み重ねる。

【0003】

フッ化ポリビニリデン等のフルオロポリマーは、ほとんどのポリマー、ゲルまたは電解液に対して電気化学的および化学的に不活性であるので、従来ポリマー結合剤として用いられている。しかし、フルオロポリマーを従来の結合剤含量 (2~10重量%) で用いて自立多孔質電極を作ることは、不可能ではないにせよ

、困難である。なぜなら、フルオロポリマーは分子量が低いので、十分な鎖の絡み合いが与えられないからである。EPDMゴムおよび各種のポリエチレン等の他の結合剤を用いることができるが、これらもまた自立特性を有するマイクロポラスシートを与えるものではない。「自立」とは、シート状での巻き取りおよび巻き戻し等の操作ができエネルギー貯蔵装置の組み立てに用いることを可能にする、十分な機械特性を有するシートを指す。

【0004】

特殊なポリエチレン、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を用いて、前記した結合剤含量で自立特性を有するマイクロポラスシートを作ることができる。ポリエチレンの繰り返し単位を下に示す。

【化1】



式中、 x は個々のポリマー鎖中での繰り返し単位の平均数を表す。多くのフィルムおよび成形品用途にポリエチレンを用いる場合には、 x は約 $10^3 \sim 10^4$ であるのに対し、UHMWPEの場合には、 x は約 10^5 である。この繰り返し単位数の差が、UHMWPEの高度の鎖の絡み合いおよび固有特性の原因である。

【0005】

このような特性のひとつに、UHMWPEを結晶の融点以上に加熱した場合に、UHMWPEが自重下において材料の流れに抗する能力がある。この現象は、互いに滑動するために個々の鎖に必要な緩和時間が長い結果である。UHMWPEは、優れた化学耐性および磨耗耐性を示し、かつUHMWPEの炭化水素組成は、電極作製に一般的に用いられるフルオロポリマーの多くより、骨格密度が非常に小さい(0.93 g/cc)。このような一般に用いられるフルオロポリマーには、フッ化ポリビニリデン(1.77 g/cc)およびポリテトラフルオロエチレン(2.2 g/cc)が含まれる。

【0006】

UHMWPEは、鉛蓄電池に用いる隔壁用のポリマーマトリックスまたは結合剤として一般に用いられる。このような隔壁を、UHMWPE、沈降ケイ素および加工用オイルを含んだ混合物の押出し、カレンダー処理および抽出により得る

。得られた隔壁には多くの利点がある。すなわち、高空隙率（50～60％）、樹状（dendritic）生長を阻止する超微細孔径、低電気抵抗、良好な酸化耐性、およびポケット構造が可能な封着性である。これらの隔壁は、通常ケイ素を、UHMWPEに対して重量比で約2.5～約3.5、または体積含有比で1.0～1.5の範囲で含んでいる。このような隔壁を、孔を満たした電解質を通してイオン伝導はするが、陽極と陰極の間が電氣的に導通（すなわち、短絡）するのを防ぐように設計する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

UHMWPEは隔壁技術に欠かせないものであるが、これを自立導電性多孔質フィルム電極の押出しおよび抽出に用いることは、これまで成功していない。本発明は、このようなフィルム電極をエネルギー貯蔵装置および他の電子装置用途向けに加工するという要望に取り組むものである。

【0008】

したがって、本発明の目的は、ポリマーマトリックスに対する導電マトリックス（電気化学的に活性な粉体および必要により導電剤からなる）の体積含有率が比較的高く、かつエネルギー貯蔵装置および他の電子装置用途に使用するのに十分な機械特性を有する導電性自立マイクロポーラスポリマーシートを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、導電性を有する材料組成物を結合するポリマーマトリックス（すなわち導電性マトリックス）からなるポリマーマトリックス自立マイクロポーラスポリマーシートである。ポリマーマトリックスはUHMWPEを含むことが好ましく、材料組成物は粉状であることが好ましい。UHMWPEは、自立特性を有するシートを形成するのに十分な分子鎖の絡み合いを与える分子量のものであり、また材料組成物粉体は、比較的表面积が小さく、かつバッテリー隔壁技術に用いられる沈降ケイ素と比較して油吸着値が実質的に減少したものである。シートのポリマーマトリックスは体積含有率が約0.20以下であり、ポリマーシート

の空隙または孔の体積含有率は約0.25と約0.8との間である。

【0010】

複数のマイクロポラスシートを、電解質で満たした容器内に巻いて入れるか、または積み重ねて、バッテリー等のエネルギー貯蔵装置の電極として機能させることができる。金属層をマイクロポラスシートに適用して、このような装置の電流集電体として機能させることができる。

【0011】

本発明の第1の好適な実施態様において、UHMWPE、粉状で導電性を有する材料組成物、および可塑剤（例えば、鉱物油）を混合することにより、自立マイクロポラスポリマーシートを製造する。UHMWPEと材料組成物粉体の混合物を十分な量の可塑剤と混合し、押出して均一な粘着性体を形成する。ブローフィルム法またはその他の従来のカレンダー法を用いて、含油シートを最終厚に成形する。鉛蓄電池隔壁の製造に用いるのと同様の抽出操作において、油をシートから取り除く。次いで、抽出したシートに金属層を適用し、電流集電体を作る。金属層は、スパッタ析出、無電解析出、電着、プラズマスプレー、または金属スラリーのロール塗布によりマイクロポラスシート上に形成した金属フィルム、マイクロポラスフィルムに積層した多孔質もしくは非多孔質金属ホイルのひとつとすることができる。場合によっては、十分な金属粉体をポリマーシートに入れて、前記の金属層が必要ないようにする。

【0012】

本発明の第2の好適な実施態様において、ポリマーマトリックスは、自立マイクロポラスシートの成形に必要な分子鎖の絡み合いを備えるのに十分な重量および分子量のUHMWPEを含んでおり、導電性を有する材料組成物を結合する。生成した導電性シートを容器内に巻いて入れまたは積み重ね、かつシートの孔を電解質で満たして、例えばバッテリー、コンデンサー、スーパーコンデンサー、または燃料電池といったエネルギー貯蔵装置の多くの電極の一つとして用いる。このポリマーマトリックスの利点の一つは、ポリマーマトリックスを用いて陽極、陰極または隔壁を形成することができ、かつこれらの隣接する層間の潜在的に緊密な接触を可能にすることができる点である。

【0013】

本発明の第3の好適な実施態様において、複数の押出機を用いて同時に陽極膜、陰極膜、および隔壁膜を製造する。これらの陽極膜、陰極膜、および隔壁膜を連続共押出成形するか、または連続工程の最後に一体積層する。この方法により、隣接する陽極膜、陰極膜、および隔壁膜の間の一体に密着した結合が促進され、抽出工程中の層間剥離の恐れが低減する。またこの方法により、隣接層の接合面における空隙率を損なうことなく、陽極と隔壁との間、および陰極と隔壁との間を密着するのを可能とする。得られた1つまたはそれ以上の電流集電体を有する多層帯状体を適当な大きさに切断し、孔を電解質で満たしてエネルギー貯蔵装置を作る。

【0014】

本発明の更なる目的および利点は、添付図面を参照して行う、以下の好適な実施態様の詳細な説明により明らかとなるであろう。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明に好適に用いられる高分子材料は、超高分子量ポリオレフィンである。最も好適に用いられるポリオレフィンは、少なくとも10デシリットル/グラム、好ましくは約14～18デシリットル/グラムより大きい固有粘度を有する超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)である。本発明に使用可能なUHMWPEの固有粘度には上限が無いと考えられる。現在市販されているUHMWPEの固有粘度の上限は、約29デシリットル/グラムである。

【0016】

本発明に用いる可塑剤は、ポリマー用不揮発性溶剤であり、かつ室温において液体であることが好ましい。可塑剤は、室温においてはポリマーに対してほとんど、または全く溶媒化効果を有さず、ポリマーの軟化温度以上の温度において溶媒作用を示す。UHMWPEについては、溶媒化温度は約160℃より高く、好ましくは約160℃と約220℃との間の範囲であろう。パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、芳香族オイル、またはこれらの2つ以上の混合オイル等の加工用オイルを使うことが好ましい。好適な加工用オイルには、Shellfle

x^{T M} 3681、Gravex^{T M} 41、Catnex^{T M} 945等のShell Oil社より販売されているオイル、Chevron 500R等のChevronより販売されているオイル、およびTufflo^{T M} 6056等のLyondellより販売されているオイルが含まれる。

【0017】

溶媒がポリマーマトリックスに含まれる電極活性成分に対して有害でなく、かつ蒸留により可塑剤から分離することが可能な沸点を有するならば、個々のフィルムまたは多層フィルムから加工用オイルを抽出するために、任意の溶媒を抽出工程に用いることができる。このような溶媒には、1, 1, 2トリクロロエチレン、パークロムエチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、塩化メチレン、クロロホルム、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、イソプロピルアルコール、ジエチルエーテル、アセトン、ヘキサン、ヘプタンおよびトルエンが含まれる。

【0018】

場合によっては、抽出後のポリマーシート中にオイルが残留していても電気化学的に不活性であるような加工用オイルを選択することが望ましい。

【0019】

本発明の第1の好適な実施態様は、自立マイクロポーラスフィルムを組成物として用いる。「フィルム」および「シート」という用語は、本願明細書中を通して互換可能に用いられ、本発明に従い作られた製品を表し、また「ウェブ」という用語は、フィルムとシートを包含するのに用いられる。本発明の実施は、特定のウェブ厚に限定されるものではない。本発明は、UHMWPE、電気化学的に活性な粉体および導電剤（例えば黒鉛）を、必要に応じて十分な可塑剤と共に、均一な粘着性シートを形成することを可能とする適当な温度で混合することにより製造される、自立マイクロポーラスシートを形成する。これらのシートを形成するのに用いる電気化学的に活性な粉体は広範囲に変化する。いくつかの例を以下に示す。

【0020】

(実施例1) 亜鉛含有シートの製造

UHMWPE (1900 HCM; Montell Polyolefins、2.1 g) を250 ml プラスチックビーカー中で亜鉛粉末 (粒度 $<10\mu\text{m}$; Aldrich Chemical 社、56.0 g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShell FlexTM 3681 加工用オイル (Shell Oil 社、9.2 g) を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80 RPM で回転するHAAKE Rheomix 600 小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル (8.0 g) を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15 RPM で回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、150℃にした。ロール間隙を約0.7 mm に調整し、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0021】

シートを室温まで放冷した後、カミソリの刃を用いて、シートから40 mm × 60 mm の試験片を切り出した。次に、試験片を、マグネチック攪拌子を用いて溶媒を循環させている、500 ml トリクロロエチレン浴中に入れ、Shell FlexTM 3681 オイルの抽出を行った。新しいトリクロロエチレンでこの操作を3回繰り返して、オイルが完全に試験片から抽出されることを確保した。トリクロロエチレンを含んだ試験片を20℃のフュームフード中で5分間乾燥した後、90℃の強制空気炉中で15分間乾燥した。

【0022】

厚さ0.66 mm の得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は2.91 g/cc を記録し、それぞれの相の骨格密度から空隙率は49.4% と計算された。

【0023】

次の3つの比較例A、BおよびCにより、実施例1で説明したシート等の自立マイクロポーラスポリマーシートの製造が成功した際のUHMWPEの効果を実

証する。

【0024】

(比較例A)

ポリフッ化ビニリデン (Kynar 461; Elf-Atochem、7.5 g) を250 ml プラスチックビーカー中で亜鉛粉末 (粒度 $<10\mu\text{m}$; Aldrich Chemical 社、104.3 g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでフタル酸ジブチル (DBP) (Aldrich Chemical 社、15.0 g) を加えた。自由流動状態になるまでDBP含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80 RPMで回転するHAAKE Rheomix 600 小型強力攪拌機に混合物を入れ、160℃にした。小型強力攪拌機にさらにDBP (21.6 g) を加えた。生成した混合物を5分間混和し、低粘度油性混合物を得た。この混合物はC. W. Brabender Prep-Mill 2ロール式ミルに移すことはできなかった。混合物は実施例1で説明したと同じ体積含有率でポリマー、亜鉛およびオイルを含んでいたにもかかわらず、粘着性シートは全く得られなかった。

【0025】

(比較例B)

実施例Aで説明したと同じ手順を用い、亜鉛粉末 (粒度 $<10\mu\text{m}$; Aldrich Chemical 社、104.3 g)、フッ化ポリビニリデン (Kynar 461; Elf-Atochem、7.5 g) およびフタル酸ジブチル (DBP) (Aldrich Chemical 社、18.3 g) からなる混合物をHAAKE Rheomix 600 小型強力攪拌機中で160℃において調製した。生成した混合物を5分間混和して、ペーストを得た。このペーストはC. W. Brabender Prep-Mill 2ロール式ミルに移すことはできなかった。この処方、比較例Aの処方に含まれるよりもフタル酸ジブチルが18.3 g少ない (すなわち半分) にもかかわらず、粘着性シートは得られなかった。

【0026】

(比較例C)

実施例Aで説明したと同じ手順を用い、亜鉛粉末（粒度 $<10\mu\text{m}$ ；Aldrich Chemical社、104.3g）、フッ化ポリビニリデン（Kynar 461；Elf-Atochem、9.0g）およびフタル酸ジブチル（DBP）（Aldrich Chemical社、18.3g）からなる混合物をHAAKE Rheomix 600小型強力攪拌機中で160℃において調製し、次いで、15rpmで回転するBrabender Prep-Mill 2ロール式ミルに移し、135℃にした。この処方は、比較例Bの処方に含まれるよりもフッ化ポリビニリデンを1.5g多く含むにもかかわらず、粘着性シートは得られなかった。

【0027】

(実施例2) ニッケル含有シートの製造

UHMWPE（1900HCM；Montell Polyolefins、2.64g）を250mlプラスチックビーカー中でニッケル粉末（粒度 $3\mu\text{m}$ ；Aldrich Chemical社、56.0g）に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShell FlexTM 3681加工用オイル（Shell Oil社、12.0g）を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するHAAKE Rheomix 600小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル（8.0g）を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、150℃にした。ロール間隙を約0.4mmに調整し、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0028】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0029】

厚さ0.37mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は2.12g/ccを記録し、それぞれの相の骨格密度から空隙率は67.0%と計算された。

【0030】

(実施例3) 黒鉛含有シートの製造

UHMWPE (1900HCM; Montell Polyolefins、10.0g) および導電性カーボンブラック (Super P; MMM Carbon、5.0g) を250mlプラスチックビーカー中で黒鉛粉末 (BG-35; Superior Graphite社、85.0g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShell FlexTM 3681加工用オイル (Shell Oil社、20.0g) を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するHAAKE Rheomix 600大型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル (80.0g) を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、150℃にした。ロール間隙を約1.2mmに調整し、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0031】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0032】

厚さ1.2mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は1.12g/ccを記録し、それぞれの相の骨格密度から空隙率は42.5%と計算された。

【0033】

(実施例4) 顆粒炭素含有シートの製造

UHMWPE (1900 HCM; Montell Polyolefins、1.0 g) を250 ml プラスチックビーカー中で顆粒黒鉛粉末 (ENSACO 350; MMM Carbon、10.0 g、表面積約800 m² / g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShell FlexTM 3681 加工用オイル (Shell Oil 社、25.0 g) を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80 RPMで回転するHAAKE Rheomix 600 小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル (13.4 g) を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15 rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、150℃にした。ロール間隙を約0.3 mmに調整し、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0034】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0035】

厚さ0.29 mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は0.41 g/ccを記録した。

【0036】

(実施例5) 活性黒鉛含有シートの製造

UHMWPE (1900 HCM; Montell Polyolefins、1.0 g) を250 ml プラスチックビーカー中で活性黒鉛粉末 (Norit SX Ultra; NORIT Americas 社、10.0 g、表面積約1150 m² / g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShell FlexTM 3681 加工用オイル (Shell Oil 社、12.0 g) を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80 RPMで回転

するHAAKE Rheomix 600小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル(6.9 g)を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15 rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、150℃にした。ロール間隙を約0.3 mmに調整し、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0037】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0038】

厚さ0.3 mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は0.43 g/ccを記録した。

【0039】

(実施例6) 酸化リチウムコバルト含有シートの製造

UHMWPE (1900 HCM; Montell Polyolefins、9.4 g) および黒鉛粉末 (BG-35、Superior Graphite社、8.7 g) を250 mlプラスチックビーカー中で酸化リチウムコバルト粉末 (OMG Americas社、81.9 g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShellflexTM 3681加工用オイル (Shell Oil社、15.0 g) を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80 RPMで回転するHAAKE Rheomix 600小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル(12.0 g)を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15 rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、170℃にした。ロール間隙を約0.4 mmに調整し、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0040】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0041】

厚さ0.36mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は1.75g/ccを記録し、それぞれの相の骨格密度から空隙率は47.8%と計算された。

【0042】

(実施例7) 酸化マンガンリチウム含有シートの製造

UHMWPE (1900HCM; Montell Polyolefins、4.9g) および導電性カーボンブラック (Super P; MMM Carbon、6.3g) を250mlプラスチックビーカー中で酸化マンガンリチウム粉末 (Japan Energy社、73.8g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでTufflo加工用オイル6056 (Lyondell Lubricants、24.2g) を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するHAAKE Rheomix 600小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル(6.0g)を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15rpmで回転するC.W. Brabender Prepp-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、150℃にした。ロール間隙を約0.3mmに調整し、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0043】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0044】

厚さ0.3mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は1.50g/ccを記録した。

【0045】

(実施例8) 二酸化マンガン含有シートの製造

UHMWPE (1900 HCM; Montell Polyolefins、10.0 g) および黒鉛粉末 (BG-35、Superior Graphite 社、4.0 g) を250 ml プラスチックビーカー中で二酸化マンガン粉末 (アルカリ電池等級; Kerr-McGee Chemical LLC、32.0 g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShell FlexTM 3681 加工用オイル (Shell Oil 社、8.0 g) を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80 RPMで回転するHAAKE Rheomix 600 小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル (12.0 g) を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15 rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、150℃にした。ロール間隙を約0.4 mmに調整し、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0046】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0047】

厚さ0.39 mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は1.27 g/ccを記録した。

【0048】

(実施例9) 酸化鉛 (II、III) 含有シートの製造

UHMWPE (1900 HCM; Montell Polyolefins、3.2 g) を250 ml プラスチックビーカー中で酸化鉛 (II、III) 粉末 (Pb_3O_4 ; 1~2 μm ; Aldrich Chemical、145.8 g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShell FlexTM 3681 加工用オイル (Shell Oil 社、1.5 g) を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 9

0 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するHAAKE Rheomix 600小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル(22.8g)を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、150℃にした。ロール間隙を約0.7mmに調整し、ロール温度を130℃まで下げた後、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0049】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0050】

厚さ0.67mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は3.93g/ccを記録した。

【0051】

(実施例10) 酸化鉛(II)含有シートの製造

UHMWPE(1900HCM; Montell Polyolefins、1.4g)、硫酸バリウム(BaSO_4 ; Aldrich Chemical社、2.1g)および導電性カーボンブラック(Super P; MMM Carbon、0.2g)を250mlプラスチックビーカー中で酸化鉛(II)粉末(PbO ; Aldrich Chemical、88.7g)に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShell FlexTM 3681加工用オイル(Shell Oil社、1.0g)を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するHAAKE Rheomix 600小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル(11.0g)を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、150℃

にした。ロール間隙を約0.8mmに調整し、ロール温度を130℃に下げた後、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0052】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0053】

厚さ0.86mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は4.06g/ccを記録した。

【0054】

(実施例11) 水酸化ニッケル含有シートの製造

UHMWPE (1900HCM; Montell Polyolefins、1.9g) および黒鉛粉末 (BG-35; Superior Graphite社、3.9g) を250mlプラスチックビーカー中で水酸化ニッケル粉末 (OMG Americas社、20.7g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShell FlexTM 3681加工用オイル (Shell Oil社、14.8g) を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するHAAKE Rheomix 600小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル (3.0g) を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、175℃にした。ロール間隙を約0.5mmに調整し、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0055】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0056】

厚さ0.52mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は0.87g/ccを記録した。

【0057】

(実施例12) 黒鉛含有シートの製造

UHMWPE (1900HCM; Montell Polyolefins、2.1g) および導電性カーボンブラック (Super P; MMM Carbon、1.7g) を250mlプラスチックビーカー中で黒鉛粉末 (BG-35; Superior Graphite社、46.1g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShell FlexTM 3681加工用オイル (Shell Oil社、15.0g) を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するHAAKE Rheomix 600 小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル (10.9g) を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、150℃にした。ロール間隙を約0.6mmに調整し、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0058】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0059】

厚さ0.58mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は0.88g/ccを記録し、それぞれの相の骨格密度から空隙率は58.2%と計算された。

【0060】

(実施例13) 黒鉛含有シートの製造

実施例13は実施例12で説明した処方を用いる。ただし、黒鉛/導電性カーボンブラック電極の製造において、この処方中のポリマーマトリックスを、重量比3:1のUHMWPEとHDPEとで構成する。実施例12で説明したと同じ手順を用いて、黒鉛粉末 (BG-35; Superior Graphite社

、46.1g)、導電性カーボンブラック (Super P; MMM Carbon、1.7g)、UHMWPE (1900 HCM; Montell Polyolefins、1.6g)、高密度ポリエチレン (HDPE) (1288; Fina Chemical、0.5g) およびShellFlexTM 3681加工用オイル (25.9g) を含む混合物から多孔質シートを形成した。この場合において、オイルで満たされたシートを135℃で2ロール式ミルから取り外した。抽出後、多孔質シートの厚さは0.25mm、密度は0.90g/ccであった。

【0061】

(実施例14) 黒鉛含有シートの製造

実施例14は実施例13で説明した処方を用いる。ただし、黒鉛／導電性カーボンブラック電極の製造において、この処方中のポリマーマトリックスを等量のUHMWPEとHDPEで構成する。実施例12で説明したと同じ手順を用いて、黒鉛粉末 (BG-35; Superior Graphite社、46.1g)、導電性カーボンブラック (Super P; MMM Carbon、1.7g)、UHMWPE (1900 HCM; Montell Polyolefins、1.05g)、高密度ポリエチレン (HDPE) (1288; Fina Chemical、1.05g) およびShellFlexTM 3681加工用オイル (25.9g) を含む混合物から多孔質シートを形成した。この場合において、オイルで満たされたシートを135℃で2ロール式ミルから取り外した。抽出後、多孔質シートの厚さは0.25mm、密度は0.88g/ccであった。

【0062】

次の2つの比較例DおよびEにより、実施例14で説明したような自立マイクロポーラスポリマーシートの製造に成功した場合の、有効量でUHMWPEを使用した効果を実証する。

【0063】

(比較例D)

導電性カーボンブラック (Super P; MMM Carbon、1.7g

)、UHMWPE (1900 HCM; Montell Polyolefins、0.5g) および高密度ポリエチレン (HDPE) (1288; Fina Chemical、1.6g) を250mlプラスチックビーカー中で黒鉛粉末 (BG-35; Superior Graphite社、46.1g) に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShellflexTM 3681加工用オイル (Shell Oil社、15.0g) を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をかき混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するHAAKE Rheomix 600小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル (10.9g) を加えた。生成した混合物を5分間混和したところ、薄いペーストを形成した。このペーストはC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移すことはできなかった。UHMWPE含量の低いこの処方では、粘着性シートは全く得られなかった。

【0064】

(比較例E)

比較例Dで説明したと同じ手順を用いて、黒鉛粉末 (BG-35; Superior Graphite社、46.1g)、導電性カーボンブラック (Super P; MMM Carbon、1.7g)、高密度ポリエチレン (HDPE) (1288; Fina Chemical、2.1g) およびShellflexTM 3681加工用オイル (Shell Oil社、25.9g) を含む混合物をHAAKE Rheomix 600小型強力攪拌機中で180℃において調製した。生成した混合物を5分間混和したところ、薄いペーストを形成した。このペーストはC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移すことはできなかった。UHMWPEを含まないこの処方では、粘着性シートは全く得られなかった。

【0065】

実施例12、13および14により、本発明が、単独のポリマー材料として、

または高密度ポリエチレン（HDPE）を含むが、これに限定されない複数のポリマー材料の一つとしてUHMWPEからなるポリマーマトリックスを包含するものであることを実証している。しかし、表1は、実施例12～14に従って形成した抽出済のシートの評価により、高いUHMWPE含量で作られたサンプルほど機械特性が優れていることが明らかになったことを示している（表1は、比較例DおよびEで用いた量よりも少ない量のUHMWPEではシートが形成されないことも示している）。表1に提示したデータは、各シートから2.5cm×7.5cmの帯状片に切り出した3枚のサンプルから得られたものであり、インストロン材料試験機（モデル4301）で評価したものである。全てのテストは、クロスヘッド速度50cm/minで行った。表1に示した値は平均値である。

【0066】

【表1】

UHMWPE/HDPE 比	密度 (g/cc)	引張応力 (ksi)	引張強度 (psi)	破断時歪み (%)
100/0	0.88	7.4	344	10.6
75/25	0.90	4.9	224	9.1
50/50	0.88	3.6	140	6.4
25/75	シートを形成できず			
0/100				

【0067】

（実施例15）黒鉛含有シートの製造

UHMWPE（1900HCM; Montell Polyolefins、2.1g）、フッ化ポリビニリデンコポリマー（Kynar 2801; Elf-Atochem、0.21g）および導電性カーボンブラック（Super P; MMM Carbon、1.7g）を250mlプラスチックビーカー中で黒鉛粉末（BG-35; Superior Graphite社、46.1g）に加えた。均一な混合物となるまで、スパチュラを用いて粉末を混合し、均一となったところでShell FlexTM 3681加工用オイル（Shell Oil社、22.9g）を加えた。自由流動状態になるまでオイル含有混合物をか

き混ぜ、その後、ローラー羽根を取り付け、H A A K E R h e o c o r d 90 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するH A A K E R h e o m i x 600小型強力攪拌機に混合物を入れ、180℃にした。混合チャンバにさらにオイル(3.0g)を加えた。生成した混合物を5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15rpmで回転するC. W. B r a b b e n d e r P r e p - M i l l M o d e l PM-300、2ロール式ミルに移し、170℃にした。ロール間隙を約0.3mmに調整し、ロール温度を157℃に下げた後、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0068】

オイルで満たされたシートを実施例1で説明したようにして抽出した。

【0069】

厚さ0.33mmの得られた多孔質シートの重量と寸法を測り、密度を求めた。密度は0.91g/ccを記録した。

【0070】

(実施例16) 黒鉛含有シートの製造

実施例16は実施例15で説明した処方を用いる。ただし、この処方では、フッ化ポリビニリデンホモポリマーを用いる。実施例15で説明したと同じ手順を用いて、黒鉛粉末(BG-35; Superior Graphite社、46.1g)、導電性カーボンブラック(Super P; MMM Carbon、1.7g)、フッ化ポリビニリデン(Kynar 741; Elf-Atochem、0.21g)、UHMWPE(1900 HCM; Montell Polyolefins、2.1g)およびShell FlexTM 3681加工用オイル(Shell Oil社、25.9g)を含む混合物から多孔質シートを形成した。抽出後、多孔質シートの厚さは0.38mm、密度は0.92g/ccであった。

【0071】

(実施例17) 黒鉛含有シートの製造

実施例17は実施例15で説明した処方を用いる。ただし、この処方では、フ

ッ化ポリビニリデンコポリマーを増量して用いる。実施例15で説明したと同じ手順を用いて、黒鉛粉末（BG-35；Superior Graphite社、46.1g）、導電性カーボンブラック（Super P；MMM Carbon、1.7g）、フッ化ポリビニリデンコポリマー（Kynar 2801；Elf-Atochem、0.53g）、UHMWPE（1900 HCM；Montell Polyolefins、2.1g）およびShell FlexTM 3681加工用オイル（Shell Oil社、25.9g）を含む混合物から多孔質シートを形成した。抽出後、多孔質シートの厚さは0.26mm、密度は0.90g/ccであった。

【0072】

（実施例18）黒鉛含有シートの製造

実施例18は実施例15で説明した処方を用いる。ただし、この処方では、フッ化ポリビニリデンコポリマーの代わりにポリアクリロニトリルを用いる。実施例15で説明したと同じ手順を用いて、黒鉛粉末（BG-35；Superior Graphite社、46.1g）、導電性カーボンブラック（Super P；MMM Carbon、1.7g）、ポリアクリロニトリル（Aldrich Chemical、0.21g）、UHMWPE（1900 HCM；Montell Polyolefins、2.1g）およびShell FlexTM 3681加工用オイル（Shell Oil社、25.9g）を含む混合物から多孔質シートを形成した。抽出後、多孔質シートの厚さは0.36mm、密度は0.95g/ccであった。

【0073】

（実施例19）黒鉛含有シートの製造

実施例19は実施例15で説明した処方を用いる。ただし、この処方では、フッ化ポリビニリデンコポリマーの代わりにポリエチレンオキシドを用いる。実施例15で説明したと同じ手順を用いて、黒鉛粉末（BG-35；Superior Graphite社、46.1g）、導電性カーボンブラック（Super P；MMM Carbon、1.7g）、ポリエチレンオキシド（Polyox WSR Coagulant；Union Carbide、0.21g）

、UHMWPE (1900 HCM; Montell Polyolefins、2.1 g) および Shell FlexTM 3681 加工用オイル (Shell Oil 社、25.9 g) を含む混合物から多孔質シートを形成した。抽出後、多孔質シートの厚さは0.40 mm、密度は0.93 g/ccであった。

【0074】

本発明の第2の好適な実施態様は、自立マイクロポーラスフィルムをエネルギー貯蔵装置中に用いることを目的とする。該ポリマーシートはこうした装置には特に有用である。なぜなら、該ポリマーシートは、自立し、多孔質であり、導電性であり、かつ電気化学的に活性だからである。本発明を用いることのできるエネルギー貯蔵装置には、これに限定されないが、コンデンサー、スーパーコンデンサー、バッテリーおよび燃料電池が含まれる。

【0075】

この第2の好適な実施態様に係る最初の実行例は、自立多孔質ポリマーフィルムのバッテリー中への使用である。バッテリーは、化学的エネルギーを電気的エネルギーに変換する。Handbook of Batteriesを参照し、多様な電気化学的に活性な材料を用いてバッテリーの陽極および陰極を作ることができる。これらの材料には、酸化リチウムニッケル、酸化リチウムコバルトおよび酸化リチウムマグネシウムを含むリチウムインターカレーション化合物；酸化鉛 (II)、酸化鉛 (II, III) および鉛と酸化鉛との混合物；二酸化マンガニ；酸化亜鉛；ニッケル；亜鉛；鉛；銀；鉄；酸化鉄；ランタンニッケル (LaNi₅) を含む金属水素化物；酸化コバルト；ニッケル、亜鉛、カドミウムおよびコバルトの水酸化物；天然もしくは合成の黒鉛、カーボンブラック、コークス、メソカーボンマイクロビーズ、または活性炭素を含む、繊維状、粉状もしくはマイクロビーズ状の結晶または非晶質の炭素質材料が含まれる。次の例は、本発明を種々のバッテリーに使用した実例である。

【0076】

(実施例20) 鉛二次電池

【表2】

	陽極	陰極	隔壁
PbO ¹ , g	88.7		
BaSO ₄ ² , g	2.1		
カーボンブラック ³ , g	0.2		
Pb ₃ O ₄ ⁴ , g		145.8	
シリカ ⁵ , g			7.0
着色料 ⁶ , g			0.2
潤滑剤 ⁷ , g			0.03
酸化防止剤 ⁸ , g			0.03
UHMWPE ⁹ , g	1.4	3.2	2.4
オイル ¹⁰ , g	12	24.3	18.0

1 一酸化鉛（黄色酸化鉛）、Aldrich Chemical社

2 硫酸バリウム、Aldrich Chemical社

3 Super P;MMM Carbon

4 鉛丹（赤色酸化鉛）、Aldrich Chemical社

5 Hi-Sil (R) SBGシリカ、PPG Industries
社

6 ACC10319E、Allied Color Industries
社

7 Petrac (R) CZ-81、Synthetic Products
社

8 Irganox (R) B-215、Ciba-Geigy社

9 1900HCM、Montell USA社

10 ShellFlexTM 3681、Shell Oil社

【0077】

実施例20に関して製造した鉛二次電池の成分を表2に示す。図1および2は、それぞれ得られた鉛蓄電池部品の正面図および分解図である。表2の乾燥陽極原料を600mlトルビーカー中に入れ、スパチュラで混和した。混和を続けながら、混合物にオイル（1g）を加えた。自由流動粉体が形成されるまで混和

を続けた。ローラー羽根を取り付け、H A A K E R h e o c o r d 90 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するH A A K E R h e o m i x 600小型強力攪拌機に自由流動粉体を加え、180℃にした。小型強力攪拌機に残りのオイル(11g)を加えた。この混合物を約5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15rpmで回転するC. W. B r a b e n d e r P r e p - M i l l M o d e l PM-300、2ロール式ミルに移し、150℃にした。ロール間隙を約0.67mmに調整し、ロール温度を157℃に下げた後、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0078】

上記の手順を繰り返して陰極を形成した。ただし、オイル(1.5g)を600mlトルビーカー中で乾燥原料と混合し、小型強力攪拌機にさらにオイル(22.8g)を加え、2ロール式ミルの温度を130℃にし、かつ2ロール式ミルの間隙を約0.8mmとした。

【0079】

上記の手順を繰り返して隔壁を形成した。ただし、オイル(12g)を600mlトルビーカー中で乾燥原料と混合し、小型強力攪拌機にさらにオイル(6g)を加え、2ロール式ミルの温度を173℃にし、かつ2ロール式ミルの間隙を約0.4mmとした。

【0080】

それぞれ大きさ4cm×6cmの2枚の長方形を陽極シートと陰極シートの両方から切り出した。1枚の6cm×8cmの長方形を隔壁シートから切り出した。それぞれ大きさ4cm×6cmで、2cm×10cmの取り出しタブを備えた2枚の電流集電体をエキスパンド加工した鉛カルシウム合金(0.065重量%カルシウム)片から切り出した。格子ワイヤの寸法は1mm×1mmであり、格子開口の寸法は8mm×7mmであった。

【0081】

オイルで満たされた陽極シート2枚の間に1枚のグリッドを挟み込み、この3層組立体をモデルC C a r v e r L a b o r a t o r y P r e s s 中で1

43℃、100kPa以下の圧力で張り合わせた。オイルで満たされた陰極シート2枚の間に第2のグリッドを挟み込み、Carver Laboratory Press中で143℃、100kPa以下の圧力で張り合わせた。上記のように調製した陽極組立体と陰極組立体との間にオイルで満たされた隔壁シートを挟み込み、Carver Laboratory Press中で143℃、100kPa以下の圧力で張り合わせた。200rpmで回転するマグネチック攪拌子を用い、トリクロロエチレン2.0リットルビーカー中で、得られた積層セルスタックを抽出した。新しいトリクロロエチレンを使ってこの操作を3回繰り返して、オイルが完全に試験片から抽出されることを確保した。トリクロロエチレンを含んだ試験片を20℃のフュームフード中で5分間乾燥した後、90℃の強制空気炉中で15分間乾燥した。

【0082】

得られた多孔質組立体を比重1.05の H_2SO_4 を満した容器に浸漬した。セルスタックおよび容器を真空デシケーター中に置き、これを1分間125mmHgに減圧し、その後減圧を開放した。この減圧開放サイクルを5回繰り返した。セル組立体をデシケーターから取り出し、600ccの比重1.05の H_2SO_4 に浸漬した。陽極集電タブをHewlett Packard Model 6611C直流電源の負のリード線につないだ。陰極集電タブを正のリード線につないだ。0.12アンペア、23.8時間で電池を形成した。形成電解質（比重1.05の H_2SO_4 ）を取り出し、比重1.28の H_2SO_4 に交換した。0.12アンペア、0.25時間で、電池は短時間の最終充電を受けた。0.25時間の静置時間の後、開回路電圧は2.22ボルトであった。電池は0.3アンペアで1.75ボルトのカットオフ電圧を放電し、0.411アンペア時が得られた。

【0083】

(実施例21) LMO黒鉛二次電池

【表3】

	陽極	陰極	隔壁
黒鉛 ¹ , g	153.6		
カーボンブラック ² , g	5.7	17.9	
LMO ³ , g		210.7	
フュームドシリカ ⁴ , g			20.8
UHMWPE ⁵ , g	7.0	14.0	16.2
オイル ⁶ , g	64.6	69.1	156.9

1 BG-35、Superior Graphite社

2 Super P;MMM Carbon

3 LiMn₂O₄、Japan Energy社

4 Areosil R812S、Degussa社

5 1900HCM、Montell USA社

6 ShellFlexTM 3681、Shell Oil社

【0084】

実施例21に関して製造したLMO黒鉛二次電池の成分を表3に示す。共に表3の陽極の処方に掲げられているUHMWPEおよびオイル(64.6g)を600mlトルビーカー中に入れ、スラリーができるまでスパチュラで混和した。ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するHAAKE Rheomix 600小型強力攪拌機にスラリーを移し、180℃にした。小型強力攪拌機にスラリーを導入してから約3分後に、トルクの山が示すように、ゲルを形成した。表3に掲げられた残りの乾燥陽極原料を600mlトルビーカー中に入れ、スパチュラで混和した。最大ゲル化トルクの約5分後に、混合した乾燥陽極原料を小型強力攪拌機に加えた。この混合物を約5分間混和し、均一な粘着性体を得た。

【0085】

この粘着性体を15rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、175℃にし

た。ロール間隙を約0.3 mmに調整し、ロール温度を130℃まで下げた後、生成したポリマーシートを取り外しナイフでローラーから取り外した。8 cm×8 cmの正方形をこの陽極フィルムから切り出し、アルミホイルカバーシートの間に置き、Carver Laboratory Pressに移し、143℃、約2,500 kPaの圧力で厚さ0.10 mmにプレスした。このフィルムを室温まで放冷し、アルミホイルカバーシートを取り外した。

【0086】

UHMWPE (14 g) およびオイル (69.1 g) を用い、表3に挙げた陰極の処方に対して上記の手順を行った。この場合、2ロール式ミルから得た陰極フィルムを、Carver Laboratory Pressにおいて、約2,500 kPaの圧力で厚さ0.15 mmにプレスした。

【0087】

表3の隔壁の処方に挙げられた全ての原料を、スラリーが形成されるまで、600 ml トールビーカー中でスパチュラを用いて混合した。ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80 RPMで回転するHAAKE Rheomix 600 小型強力攪拌機にスラリーを移し、180℃にした。小型強力攪拌機にスラリーを導入してから約3分後に、トルクの山が示すように、ゲルを形成した。この混合物を約5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体の一部から、2ロール式ミル、実験室用プレス、および上記の方法を使い、0.05 mm隔壁フィルムを作った。

【0088】

4 cm×6 cmの長方形を陽極フィルムおよび陰極フィルムの両方から切り出した。6 cm×8 cmの長方形を隔壁フィルムから切り出した。1.5 cm×6 cmの取り出しタブを有する4 cm×6 cmの陽極集電体をエキスパンド加工した銅ホイル、Exmet社製2Cu6-410Fから切り出した。このホイルは厚みが0.05 mmであり、ストランド厚が0.18 mmであった。1.5 cm×6 cmの取り出しタブを有する4 cm×6 cmの陰極集電体をエキスパンド加工したアルミホイル、Exmet社製2AL6-40Fから切り出した。このホイルは厚みが0.05 mmであり、ストランド厚が0.18 mmであった。

【0089】

集電体、オイルで満たされたシートおよび隔壁を次の順番で積み重ねた。銅集電体、陽極フィルム、隔壁、陰極フィルムおよびアルミニウム集電体の順である。このスタックをModel C Carver Laboratory Pressにおいて、143℃、100kPa以下の圧力で張り合わせた。100rpmで回転するマグネチック攪拌子を用い、トリクロロエチレンの600mlトールビーカー中で積層セルスタックを抽出した。新しいトリクロロエチレンを使ってこの操作を3回繰り返して、オイルが完全に試験片から抽出されることを確保した。トリクロロエチレンを含んだ試験片を20℃のフュームフード中で5分間乾燥した後、90℃の強制空気炉中で15分間乾燥した。

【0090】

12mm UHMWPE片から電池ケースおよび溝付カバーを作った。電池の内寸は約1mm×70mm×100mmであった。電池カバーを取り付けた際に電池組立体が電池の空洞の底部に当たるように、抽出済でオイルフリーな電池組立体の陽極および陰極集電タブをカバーの溝を通し、エポキシ樹脂で所定位置に固定した。電池組立体、付属電池カバー、電池ケース、スタンド、支柱、クランプ、2ccすりガラスシリンジ、および100mm 20ゲージSSピペット針を110℃の強制空気炉で16時間乾燥した。

【0091】

等級5.0の窒素を、2台のHサイズの高圧シリンダーから、6mmポリフローチュービング (polyflow tubing) で構成されたマニホールド、2台のMatheson Model 3102C-580 2段レギュレーター、およびGilmont Model GF-5521-1700 流量計を介してManostat Model 41-905-000グローブボックスおよびエアロックに供給した。グローブボックス内の湿度レベルをLabcraft デジタル湿度計により監視した。EM Industries社のSelectipur (R) LP30 (EC:DMC=1:1w/w、1M LiPF₆) ヘキサフルオロリン酸リチウム電解質の、工場で封印した1リットルフラスコをグローブボックス内に置き、グローブボックスを等級5.0の窒素を用い

て約16.5リットル毎分で1時間パージした。これによりグローブボックス内の露点が -40°C まで下がった。電池組立体、付属電池カバー、電池ケース、スタンド、支柱、クランプ、2ccすりガラスシリンジ、および100mm20ゲージSSピペット針を強制空気炉からグローブボックスエアーロックに移した。20分後、電池組立体、付属電池カバー、電池ケース、スタンド、支柱、クランプ、2ccすりガラスシリンジ、および100mm20ゲージSSピペット針をエアーロックからグローブボックスに移した。

【0092】

グローブボックス内部で、スタンド、支柱およびクランプを使って電池ケースを直立位置に固定した。LP30電解質約5ミリリットルをシリンジおよびピペット針を用いて電池ケースに移した。電池組立体を電池ケースに入れた。陽極集電タブを、気密継手を介してグローブボックス壁を通過させたリード線を使って Hewlett Packard Model 6611 C 直流電源の負極端子に接続した。陰極集電タブを同様の方法で正極端子に接続した。供給電圧の上限を4.2ボルトとし、電流の上限を0.0121アンペアとした。その後1時間かけて、窒素の流量を3.2リットル毎分まで徐々に減らした。これはグローブボックス内の露点を -40°C に保つのに十分であった。

【0093】

充電中の電池電圧は、徐々に上昇し、3.93時間後に4.2ボルトになった。充電電流は徐々に減少し、8.18時間後に約0.0005アンペアで充電を終了した。電池は2.7ボルトのカットオフ電圧において、0.0121アンペアで3.78時間放電した。最初の3回の充電放電サイクルのデータを次の表4にまとめる。

【0094】

【表4】

サイクル	電気容量、mA h	速度 mA
充電1回目	-61.6	12.1
放電1回目	34.7	12.1
充電2回目	-45.8	12.1
放電2回目	32.3	12.1
充電3回目	29.1	12.1
放電3回目	32.9	30.5

【0095】

(実施例22) アルカリ二酸化マンガン二次電池

【表5】

	陽極	陰極
亜鉛粉塵 ¹ 、g	56.0	
二酸化マンガン ² 、g		32.0
黒鉛 ³ 、g		4.0
UHMWPE ⁴ 、g	2.1	2.6
オイル ⁵ 、g	17.2	20.0

1 亜鉛粉塵<10 μ m、98%; Aldrich Chemical社

2 電解質二酸化マンガン AB等級、Kerr-McGee Chemical LLC

3 BG-35、Superior Graphite社

4 1900 HCM、Montell USA社

5 ShellFlexTM 3681、Shell Oil社

【0096】

実施例22に関して製造した鉛二次電池の成分を表5に示す。表5の乾燥陽極原料を600ml トールビーカー中に入れ、スパチュラで混和した。混和を続けながら、混合物にオイル(12g)を加えた。自由流動粉体が形成されるまで混和を続けた。

【0097】

ローラー羽根を取り付け、H A A K E R h e o c o r d 90 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するH A A K E R h e o m i x 600小型強力攪拌機に自由流動粉体を加え、180℃にした。小型強力攪拌機に残りのオイル(5.2g)を加えた。この混合物を約5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15rpmで回転するC. W. B r a b e n d e r P r e p - M i l l M o d e l PM-300、2ロール式ミルに移し、175℃にした。ロール間隙を約0.3mmに調整し、シートを取り外しナイフでローラーから取り外した。8cm×8cmの正方形をこの陽極フィルムから切り出し、アルミホイルカバーシートの間に置き、C a r v e r L a b o r a t o r y P r e s sに移し、143℃、約2,500kPaの圧力で厚さ0.13mmにプレスした。このフィルムを室温まで放冷し、アルミホイルカバーシートを取り外した。

【0098】

上記の手順を繰り返して陰極を形成した。ただし、オイル(15g)を600mlトルビーカー中で乾燥原料と混合し、小型強力攪拌機にさらにオイル(5g)を加え、2ロール式ミルの間隙を約0.6mmとし、かつC a r v e r L a b o r a t o r y P r e s sを使わなかった。

【0099】

それぞれ大きさ4cm×6cmの2枚の長方形を陽極シートと陰極シートの両方から切り出した。1枚の6cm×8cmの長方形を不織布ポリアミド隔壁(BG06836;厚さ0.13mm;H o l l i n g s w o r t h & V o s e社)から切り出した。2cm×10cmの取り出しタブを備えた4cm×6cmの陰極集電体をエキスパンド加工した銅ホイル、E x m e t 社製2CU6-4/OFから切り出した。このホイルは厚みが0.05mmであり、ストランド厚が0.18mmであった。2cm×10cmの取り出しタブを有する4cm×6cmの陰極集電体をエキスパンド加工したニッケルホイル、E x m e t 社製3Ni4-4-OAから切り出した。このホイルは厚みが0.08mmであり、ストランド厚が0.1mmであった。

【0100】

オイルで満たされたシート、集電体および隔壁を次の順番で積み重ねた。陽極フィルム、銅集電体、隔壁、ニッケル集電体および陰極フィルムの順である。このスタックをModel C Carver Laboratory Pressにおいて、約143℃、100kPa以下の圧力で張り合わせた。100rpmで回転するマグネチック攪拌子を用い、トリクロロエチレンの600mlトルビーカー中で積層セルスタックを抽出した。新しいトリクロロエチレンを使ってこの操作を3回繰り返して、オイルが完全に試験片から抽出されることを確保した。トリクロロエチレンを含んだ試験片を20℃のフュームフード中で5分間乾燥した後、90℃の強制空気炉中で15分間乾燥した。

【0101】

得られた多孔質組立体を水酸化カリウム33重量%および芳香族ポリグリコールエーテルからなる非イオン界面活性剤0.4重量%の水溶液を入れた250ml標本瓶に浸漬した。セルスタックおよび標本瓶を真空デシケーター中に置き、これを1分間125mmHgに減圧し、その後減圧を開放した。この減圧開放サイクルを5回繰り返した。含浸セルスタックを75mm×125mmポリエチレン袋に入れ、電流集電体が袋から出るようにした。この電池の開回路電圧は1.39ボルトであった。この電池を、間に1時間の静置時間を入れながら、10分間の定抵抗放電を繰り返した。開始および終了時の電圧および電流を表6にまとめた。

【0102】

【表6】

分	オーム	ボルト	ミリアンペア
0	1.120	1.39	1.18
10	1.120	1.24	1.11
0	490	1.35	2.49
10	490	1.10	2.29
0	330	1.33	3.39
10	330	0.99	3.00

【0103】

この好適な実施態様の第2の実行例は、自立多孔質フィルムを二重層（スーパー）コンデンサーに使用することである。次の例は、本発明を二重層コンデンサーに用いた実例である。

【0104】

（実施例23）カーボンブラック、Ensaco 350 GR コンデンサー
【表7】

	電極	隔壁
カーボンブラック ¹ 、g	11.0	
シリカ ² 、g		7.0
着色料 ³ 、g		0.2
潤滑剤 ⁴ 、g		0.03
酸化防止剤 ⁵ 、g		0.03
UHMWPE ⁶ 、g	1.0	2.4
オイル ⁷ 、g	42.0	18.0

1 Ensaco 350 GR、Erachem Europe

2 Hi-Sil (R) SBG 沈降シリカ、PPG Industries 社

3 ACC 10319E、Allied Color Industries 社

4 Petrac (R) CZ-81、Synthetic Products 社

5 Irganox (R) B-215、Ciba-Geigy 社

6 1900 HCM、Montell USA 社

7 Shell FlexTM 3681、Shell Oil 社

【0105】

実施例23に関して製造したカーボンプラック、Ensaco 350 GR コンデンサーの成分を表7に示す。表7の乾燥陽極原料を600ml トールビーカー中に入れ、スパチュラで混和した。次いで、混和を続けながら、ビーカーにオイル(28g)を加えた。一旦完全に混和されると、この混合物は自由流動粉体となった。

【0106】

ローラー羽根を取り付け、HAAKE Rheocord 90 トルクレオメーターにより駆動される、80RPMで回転するHAAKE Rheomix 600 小型強力攪拌機にこの自由流動粉体を加え、180℃にした。小型強力攪拌機に残りのオイル(14g)を加えた。この混合物を約5分間混和し、均一な粘着性体を得た。この粘着性体を15rpmで回転するC. W. Brabender Prep-Mill Model PM-300、2ロール式ミルに移し、175℃にした。ロール間隙を約0.4mmに調整し、シートを取り外しナイフでローラーから取り外した。

【0107】

上記の手順を繰り返して陰極を形成した。ただし、オイル(12g)を600ml トールビーカー中で乾燥原料と混合し、小型強力攪拌機にさらにオイル(6g)を加え、2ロール式ミルの温度を約173℃にし、かつ2ロール式ミルの間隙を約0.3mmにした。8cm×8cmの正方形をこの隔壁シートから切り出し、アルミホイルカバーシートの間に置き、Carver Laboratory Pressに移し、143℃、約2,500kPaの圧力で厚さ0.10mmにプレスした。このフィルムを室温まで放冷し、アルミホイルカバーシートを取り外した。

【0108】

2枚の4 cm×6 cmの長方形を電極シートから切り出した。1枚の6 cm×8 cmの長方形を隔壁シートから切り出した。2 cm×10 cmの取り出しタブを備えた2枚の4 cm×6 cmの電流集電体をエキスパンド加工したチタンホイール、Exmet社製2Ti3.5-4/OAから切り出した。このホイールは厚みが0.05 mmであり、ストランド厚が0.09 mmであった。集電体、オイルで満たされたシートおよび隔壁フィルムを次の順番で積み重ねた。集電体、電極シート、隔壁フィルム、電極シートおよび集電体の順である。次いで、このスタックをModel C Carver Laboratory Pressにおいて、約143℃、100 kPa以下の圧力で張り合わせた。100 rpmで回転するマグネチック攪拌子を用い、トリクロロエチレン600 mlビーカー中でこの積層セルスタックを抽出した。新しいトリクロロエチレンを使ってこの操作を3回繰り返して、オイルが完全に試験片から抽出されることを確保した。トリクロロエチレンを含んだコンデンサーを20℃のフュームフード中で5分間乾燥した後、90℃の強制空気炉中で15分間乾燥した。

【0109】

得られた多孔質コンデンサー組立体を比重1.28のH₂SO₄電解液を入れた250 ml標本瓶に浸漬した。コンデンサー組立体および標本瓶を真空デシケーター中に置き、これを1分間125 mmHgに減圧し、その後減圧を開放した。この減圧開放サイクルを5回繰り返した。含浸コンデンサーを75 mm×125 mmポリエチレン袋に入れ、電流集電体が袋から出るようにした。

【0110】

コンデンサー集電タブをHewlett Packard Model 6611C直流電源の端子につないだ。供給電圧の上限を1.2ボルトとし、電流の上限を1アンペアとした。初期電流は71ミリアンペアであり、10分後には指数関数的に19ミリアンペアまで減少した。10分後、電源を切り離し、コンデンサーの開回路電圧を記録した。初期開回路電圧は0.98ボルトであり、電源切り離しの10分後には0.65ボルトまで減少した。静電容量をファラドで定量するのに必要な機器は使用できなかったが、上記の挙動は機能しているコンデ

ンサーと一致する。

【0111】

本発明の第3の好適な実施態様は、複数の押出機を用いて個別の陽極層、陰極層および隔壁層から構成される多層フィルムを同時に作る、連続共押し出し法である。電流集電体を有する生成した多層フィルムを適当な大きさに切断し、かつ電解質で満たして、エネルギー貯蔵装置を作る。図3は本発明の電極組立体を作る連続共押し出し法を示す。図示した方法は、3台の押し出し機および1台の共押し出しダイを用いる。

【0112】

押出機10は、不揮発性可塑剤中にポリマーが懸濁した液を押出機に供給するのに用いる供給口11を含む計量部を有する。押出機10は、陽極活性材料を第2（下流）計量部に供給するのに用いる第2供給口111を含む第2計量部を有する。

【0113】

押出機12は、不揮発性可塑剤中にポリマーおよび充填剤が懸濁した液を押出機に供給するのに用いる供給口13を含む計量部を有する。押出機14は、不揮発性可塑剤中にポリマーが懸濁した液を押出機に供給するのに用いる供給口15を含む計量部を有する。押出機14は、陰極活性材料を第2（下流）計量部に供給するのに用いる第2供給口115を含む第2計量部を有する。

【0114】

押出機10、12および14は、混練部および搬送部を有する2軸押出機であることが好ましい。2軸押出機は、同方向回転または異方向回転の何れかのスクリュウを有することができる。押出機に使用する温度は、ポリマーが確実に可塑剤に溶解するが、押出機内にある間にスラリー状組成物のいずれの成分も劣化を起こすほどには高くない程度の温度である。2軸押出機が好ましいが、多様なスラリーに熱およびせん断を加える、他の方法、例えばFarrel連続混合機等を使ってもよい。

【0115】

陽極押出物を押出機10から加温したパイプ16を介して共押し出しダイ20に

移送する。隔壁押出物を押出機12から加温したパイプ17を介して共押出しダイ20に移送する。そして、陰極押出物を押出機14から加温したパイプ18を介して共押出しダイ20に移送する。融解物ポンプを用いて、押出機10、12および／または14から共押出しダイ20に押出物を送ってもよい。

【0116】

共押出しダイ20は、シートダイまたはブローフィルムダイのいずれでもよい。ブローフィルムを作る場合には、可塑剤の抽出前にこの管状構造を切り裂いて、幅広の厚さが単一のウェブにしてもよい。

【0117】

図示しないが、シートダイを使う場合には、生成した3層前駆フィルム30を2またはそれ以上のカレンダーロールのロール間隙を通して、フィルム厚および他の特性の制御を助けることが望ましい。または、熱い前駆フィルム30を急冷ロール、およびフィルム厚および他の特性を制御する一連の引き下げロール上に成形してもよい。

【0118】

さらに、3層前駆フィルム30がブローフィルムダイで作られても、シートダイおよびカレンダースタックから作られたカレンダー加工フィルムであっても、シートダイおよび急冷ロールから作られた溶解成形フィルムであっても、テンターにより流れ方向および／または流れ直角方向に引き延ばしてフィルム厚および他の特性を変更することができる。

【0119】

共押出しダイ20により作った3層フィルム30は、種々の中間工程で改質を受け、または受けず、陽極集電体81および陰極集電体83と共に積層ローラー84と85のロール間隙に送られ、完全な電池構造となる。ロールストック状の電流集電体を巻き出し部80および82から積層ロールに供給する。

【0120】

3層前駆フィルム30を含む5層電池構造体86を、ロール40を回してタンク44中の抽出バス42に送る。5層電池構造体は、次いでロール46を回ってタンク44から出る。5層電池構造体86の3層前駆フィルム30を構成する部

分が、抽出バス42中の溶媒により取り除かれる可塑剤の実質的に全部を有している。抽出した5層電池構造体を、ロール60を回して乾燥部88に入れ、そこで溶媒を蒸発させる。

【0121】

抽出した、溶媒を含まない5層電池構造体89は調湿環境90に入り、そこで電池構造体を適当な長さに切断し、切断したものを個々のバッテリーに組立て、電解液を入れ、その他の最終組立作業を行う。構造体を適当な長さに切断した時点で、バッテリー製造の連続部は終了する。

【0122】

説明を容易にするため、抽出工程がタンク44内で行われるものとして説明してきた。しかし、抽出を、米国特許第4,648,417号に記載されていると同様の抽出機内で行うことが好ましい。押出し後、得られた多層電池構造体をさらにカレンダー処理して、空隙率および層厚を調整することができる。(電流集電体の有無に関わらず、調整が可能である。)

【0123】

連続的に作った多層(3層)電池組立体30(抽出前)および多層(5層)電気化学電池構造体89をそれぞれ図4および5に示す。図からわかる通り、電池構造体89は陽極電流集電体81、陽極層52、隔壁層54、陰極層56、および陰極電流集電体83を含む。

【0124】

本発明の多層電池構造体を形成する方法は、陽極、隔壁および陰極を共押出し、電流集電体を積層し、可塑剤を抽出し、抽出溶剤を取り除くことを連続操作で行うことにより達成されることが好ましいが、これらの操作を別々に、あるいは種々に組み合わせて行うことができる。陽極層、隔壁層および陰極層を別々に作った場合、可塑剤の溶剤抽出の前に、これらを互いおよびそれぞれの電流集電体と積層させて、隣接する層間の粘着接合強度を高めることが好ましい。しかし、分離した操作において1つまたはそれ以上のこれらの層から可塑剤を抽出した後、抽出した層を積相することが望ましいかもしれない。陽極層、陰極層および隔壁層を別々に作った場合、各押出機を出たそれぞれの押出物をカレンダーロー

ルスタックに通して、フィルム厚および他のパラメーターを制御するのを助けることが望ましいかもしれない。このようなカレンダーロールスタックの好適なもの、米国特許第4,734,229号に記載されている。可塑剤の溶剤抽出の後、電池組立体を当業で周知の調湿環境に送る。

【0125】

陽極フィルム、陰極フィルムおよび隔壁フィルムを別々に作ろうが、多層フィルムとして作ろうが、多層フィルムまたは別々のフィルムを、フィルムから可塑剤を溶剤抽出する前あるいは後であって、電流集電体の積層の前に、流れ方向、流れ直角方向、または両方向に延伸する（引き延ばす）ことができる。

【0126】

電気化学電池組立体を作った後、ウェブを適当な大きさに切断し、容器に入れ、バッテリーにまとめる。次に、全て当業で公知の方法で、容器に入れた電池組立体を電解液で満たし、密封する。

【0127】

本発明の陽極前駆体は、好ましくは可塑剤、UHMWPEを含むポリマーマトリックス、および炭素材料を含む。天然または合成黒鉛が好ましい炭素材料である。他の使用可能な炭素質材料には、カーボンブラック、灰墨、コークス、炭素繊維、メソ炭素およびこれらの混合物が含まれる。陽極は他の微量成分も含んでよい。

【0128】

本発明の陰極前駆体は、好ましくは可塑剤、UHMWPEを含むポリマーマトリックス、および陰極充填剤を含む。陰極充填剤とは、リチウムイオンおよび導電性材料との陰極付着錯体を形成する、化合物の混合物である。このような陰極材料は当業で周知である。例えば、コバルト、マンガン、モリブデン、バナジウム、クロムおよび銅の酸化物；チタン、モリブデンおよびニオブの硫化物；コバルト酸リチウム（例えば LiCoO_2 および LiCoVO_4 ）；マンガン酸リチウム（例えば LiMn_2O_4 ）；ニッケル酸リチウム（例えば LiNiO_2 および LiNiVO_4 ）；およびこれらの混合物である。他の例には、米国特許第5,429,890号に記載の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （スピネル）の陰極活性材料の混

合物が含まれる。該混合物は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （スピネル）ならびに $0 < x \leq 2$ である Li_xNiO_2 および Li_xCoO_2 から選択した少なくとも1つのリチウム金属酸化物を含むことができる。

【0129】

米国特許第5,778,515号は、陰極材料を黒鉛、粉末炭素、粉末ニッケル粒子および導電性ポリマー等の導電性材料と混合してもよいことを開示している。このような導電性材料を本発明で形成する陰極に含むことが好ましい。

【0130】

可塑剤、UHMWPEを含むポリマーマトリック、および沈降シリカ、フュームドシリカ、化学的に改質した沈降シリカ、化学的に改質したフュームドシリカリン酸リチウム、またはリン酸リチウム等の1または複数の充填剤の混合物から隔壁前駆体を形成する。好適な充填剤は疎水性フュームドシリカである。このようなシリカの例にはDegussa Areosil R812SおよびJ. M. Huber Cab-O-Sil TS-530が含まれる。

【0131】

(実施例24) 陽極前駆組成物

ポリマーと可塑剤の懸濁液および陽極活性材料混合物を作ることによって2部陽極前駆組成物を調製した。

【0132】

ポリマー可塑剤懸濁液を、800rpmで回転するLightning Model Paratrol Aミキサーを用い、15リットルビーカー中で調製した。懸濁液の組成は、Shell Oil製ShellflexTM 3681ナフテン酸系加工用オイル（2,154.3g）、およびMontel製Montel 1900HTM UHMWPE（232.5g）からなる。まずオイルを加え、次いでUHMWPEを加えた。両成分を加えた後、周囲温度において10分間混和を続けた。初期混和が完了した後、ミキサーの回転を500rpmに保って分離を防いだ。

【0133】

陽極活性材料混合物をLittleford Model W-10ミキサー

中で調製した。陽極活性材料混合物の成分は、Superior Graphite社製BG-35^{T M}黒鉛(5, 118.5 g)およびMMM Carbon製Super P^{T M}カーボンブラック(189.2 g)からなる。まず黒鉛を加え、次いでカーボンブラックを加えた。混和を周囲温度において1,000回転で3分間行った。UHMWPE/可塑剤懸濁液および陽極前駆組成物を実施例27と一緒に計量する際に、最終的な陽極フィルム組成が決まる。

【0134】

(実施例25) 陰極前駆組成物

ポリマーと可塑剤の懸濁液および陰極活性材料混合物を作ることによって2部陰極前駆組成物を調製した。

【0135】

ポリマーと可塑剤の懸濁液を、1,000rpmで回転するLightning Model Paratrol Aミキサーを用い、15リットルビーカー中で調製した。懸濁液の組成は、ミキサーのシリンダーに加えた順に、Shell Oil製Shellflex^{T M} 3681ナフテン酸系加工用オイル(3, 636 g)、およびMontel製Montel 1900H^{T M} UHMWPE(377 g)からなる。

【0136】

陰極活性材料混合物をLittleford Model W-10ミキサー中で調製した。陰極活性材料混合物の成分は、ミキサーに加えた順に、MMM Carbon製Super P^{T M}カーボンブラック(954 g)、およびJapan Energy社製リチウムマンガ산화物粉末(11, 240.2 g)からなる。全ての原料を加えた後、混和を周囲温度において1,000回転で3分間続けた。UHMWPE/可塑剤懸濁液および陰極前駆組成物を実施例27と一緒に計量する際に、最終的な陰極フィルム組成が決まる。

【0137】

(実施例26) 隔壁前駆組成物

隔壁前駆組成物スラリーを、800rpmで回転するLightning Model Paratrol Aミキサーを用い、15リットルビーカー中で調

製した。スラリーの組成は、ミキサーのシリンダーに加えた順に、Shell Oil製ShellflexTM 3681ナフテン酸系加工用オイル(2,359.6g)、Montel製Montel 1900HTM UHMWPE(243.6g)、およびDegussa製Aerosil R812STM疎水性フュームドシリカからなる。全ての原料を加えた後、混和を10分間続けた。全ての混和は周囲温度で行った。初期混和の後、ミキサーの回転を500rpmに保って分離を防いだ。

【0138】

(実施例27) 個々のフィルムの作成

実施例24で調製したポリマーと可塑剤の懸濁液を、改良したKtron K-SFS-24/6型重量測定供給機を用い、Cole-Parmer Masterflex Model 77300-50蠕動ポンプを制御しながら、2軸押出機の供給口に計量して供給した。ロードセル上に取り付け、陽極スラリーを入れた15リットルシリンダーが蠕動ポンプに供給した。シリンダーの上に取り付けた500rpmで回転するLightning Lab Master Model PH-1ミキサーにより、スラリーを懸濁状態に保った。ポリマーと可塑剤の懸濁液を19.4グラム毎分の割合で供給口に計量して供給した。

【0139】

実施例24で調製した陽極活性材料を、第1供給口から250mm下流に位置する第2供給口に計量して供給した。陽極活性材料混合物を、Ktron K-SFS24/6型重量測定供給機を用い、43グラム毎分の割合で第2供給口に計量して供給した。

【0140】

押出機は、Betol Machinery LTD製同方向回転2軸押出機であり、該押出機はバレル直径が40mmであり、長さの直径に対する比が30:1であった。押出機のパレル温度は180℃、スクリー速度は46rpm、および押出機滞留時間は4分であった。

【0141】

押出機からの押出物を、幅40mm、ダイ開口0.1mmのシートダイに送っ

た。ダイから出たシートを長さ60mmの片に切断した。

【0142】

この手順を、実施例25で調製したポリマーと可塑剤の懸濁液および陰極活性物質混合物に対して繰り返した。ただし、ポリマーと可塑剤の懸濁液の供給は33.7g毎分とし、陰極活性物質混合物の供給は93.1g毎分とし、押出機のスクリュースピードは69rpmとし、かつダイ開口は0.15mmとした。

【0143】

この手順を、実施例26で調製した隔壁スラリーに対しても繰り返した。ただし、隔壁スラリーを第1押出機供給口には24.7グラム毎分で供給し、第2供給口を閉じ、押出機スクリュースピードは30rpmとし、ダイ開口は0.05mmとし、かつダイから出たシートを長さ80mmの片に切断した。

【0144】

(実施例28) 電子組立体の作成

陽極集電体を、Delker社製、部品番号1.5Cu6-077Fの厚さ0.04mmのMicroGridTM エキスパンド加工銅ホイルを切断して80mm×40mmの長方形にして作った。

【0145】

陰極集電体を、Delker社製、部品番号2Al6-077Fの厚さ0.05mmのMicroGridTM エキスパンド加工アルミニウムホイルを切断して80mm×40mmの長方形にして作った。

【0146】

多層電池組立体の重ね合わせ(layer)は、陽極集電体の上に実施例27で作った陽極シートを載せ、集電体の20mm×40mmの部分は剥き出しのままにして電流突起(current lug)として機能するようにして形成した。実施例27で作った隔壁シートを陽極シートの上に載せ、隔壁シートが陽極シートと全ての辺で均等に重なり合うようにした。実施例27で作った陰極シートを隔壁シートの上に載せ、隔壁シートが陰極シートと全ての辺で均等に重なり合うようにした。陰極集電体を陰極シートの上に載せ、集電体の20mm×40mmの部分は剥き出しのままにして電流突起として機能するようにして形成した。こ

のようにして重ね合わせた多層電池を、Model C Carver Lab Pressにおいて2 psiの圧力、250℃の温度で60秒間張り合わせた。

【0147】

積層電池組立体を、周囲温度においてトリクロロエチレン500ml中で20分間フードの下で抽出した。電池組立体を抽出溶媒から取り出した後、残留トリクロロエチレンを、フードの下で周囲温度において1時間放置して蒸発させた。抽出後に残った可塑剤は、電流集電体を除いた多層電池組立体の約7重量%であった。ステンレス鋼線を各電流突起にスポット溶接して、電流リード線を付けた。

【0148】

抽出した多層電池組立体を60℃において6時間乾燥し、乾燥窒素でパージしたグローブボックスに移した。電池組立体に、炭酸ジメチルと炭酸エチレンとの体積を50:50とした混合物中にヘキサフルオロリン酸リチウム1mol/L溶解した溶液からなる電解液を自由に吸収させた。電解液を十分に含んだ電池組立体をマイラー袋 (Mylar pouch) に入れ、電流リード線を袋の外に伸ばした。袋の開口側を電流リード線の上から熱シールすることにより、袋を気密にした。

【0149】

この電池をグローブボックスから取り出し、陽極集電体タブをHewlett Packard Model 6611直流電源の負端子につないだ。陰極集電タブを同様にして正端子につないだ。電源の電圧の上限を4.2ボルト、電流の上限を0.0121アンペアに設定した。充電中の電池電圧は徐々に上昇し、3.93時間後に4.2ボルトとなった。充電電流は徐々に減少し、約0.0005アンペアとなった所で充電を終了した。電池を0.0121アンペアで放電し、カットオフ電圧は2.7ボルトであった。電池性能は実施例21、表4と同様であった。

【0150】

その基礎となる原理から離れることなく、上記した本発明の実施態様の細部に多くの変更を加えることができることは、当業者には自明であろう。したがって

、本発明の範囲は、特許請求の範囲によってのみ決定されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に従い製造した電極を用いた鉛蓄電池部品の正面図である。

【図2】 本発明に従い製造した電極を用いた鉛蓄電池部品の分解側面図である。

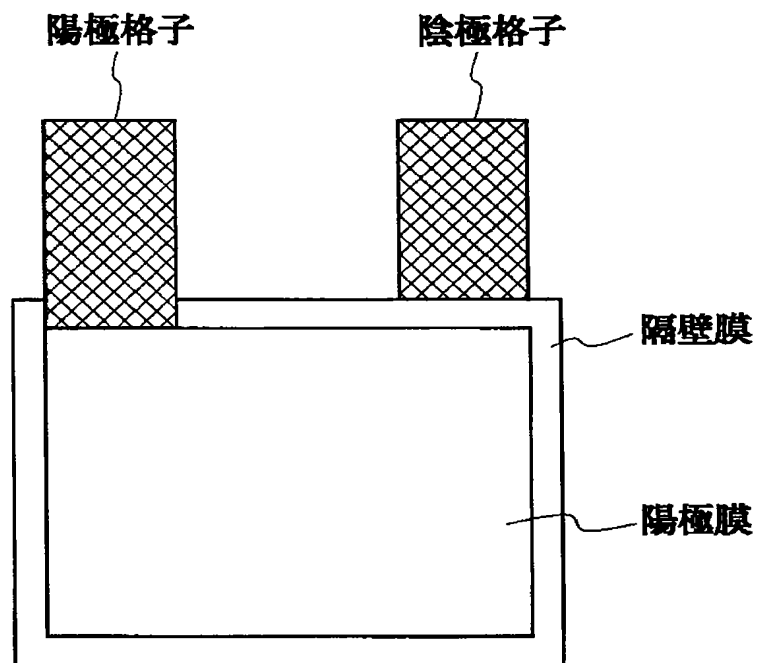
【図3】 本発明の電池組立体を作る連続工程を示す概略図である。

【図4】 本発明の電極組立体の断面図である。

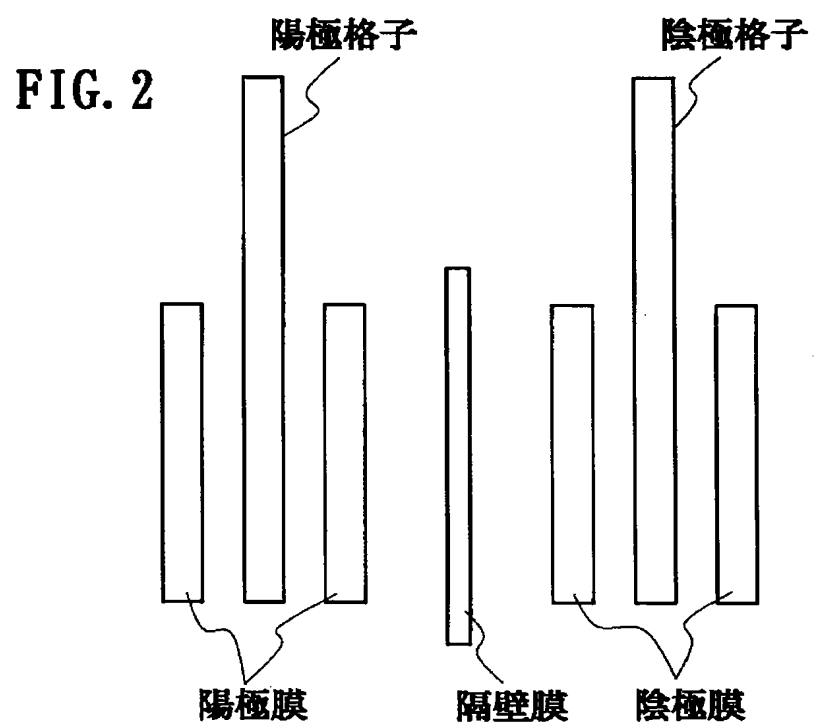
【図5】 本発明の電極組立体を取り入れた電気化学電池の断面図である。

【図1】

FIG. 1



【図2】



【図3】

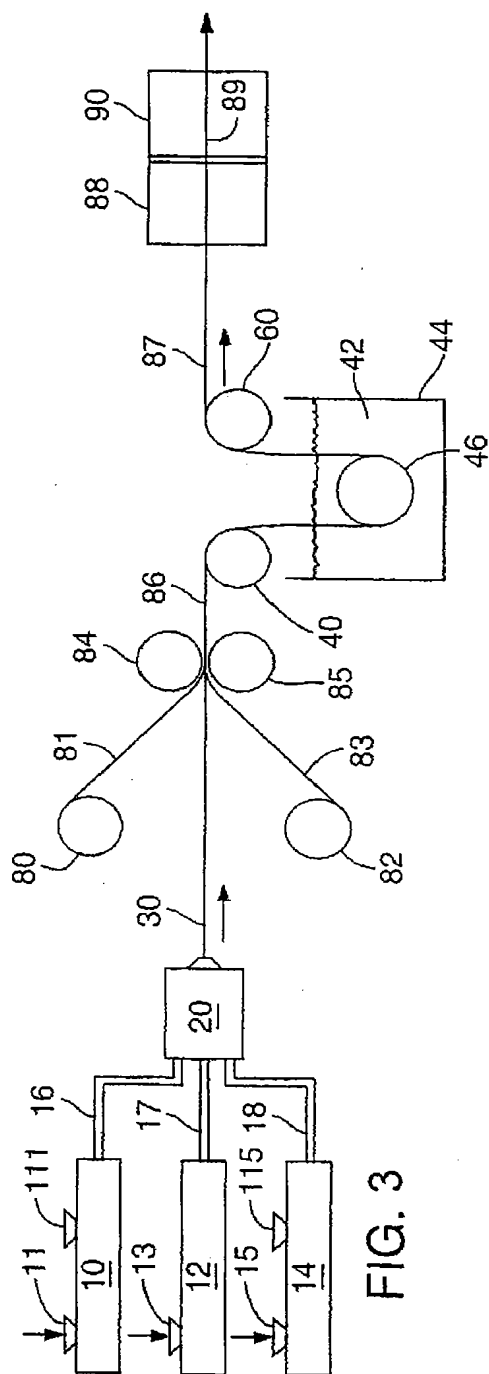


FIG. 3

【図 4】

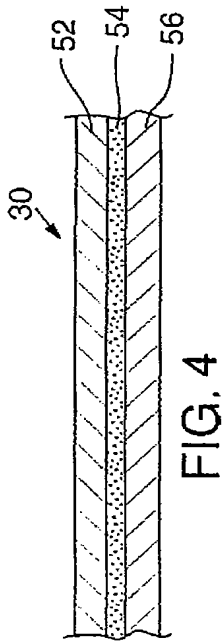


FIG. 4

【図 5】

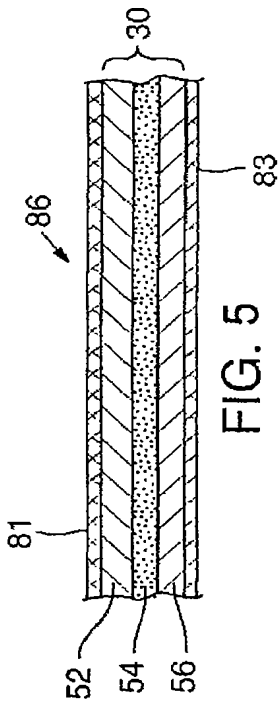


FIG. 5

【手続補正書】特許協力条約第19条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年10月17日(2000.10.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 自立マイクロポーラスポリマーウエブであって、該ウエブは導電性を有する材料組成物を結合するポリマーマトリックスを含み、該ポリマーマトリックスが、自立特性を有しかつ約0.20と約0.8との間の体積含有率を有する孔を有するマイクロポーラスウエブを形成するのに十分な分子鎖の絡み合いを付与するような分子量の超高分子量ポリオレフィンを含む、自立マイクロポーラスポリマーウエブ。

【請求項2】 ポリマーウエブに適用されて金属化電流集電体を形成する金属層をさらに含む、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項3】 導電性を有する前記材料組成物が電気化学的に活性な粉体を含む、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項4】 導電性を有する前記材料組成物が電気化学的に活性な粉体を導電剤と組み合わせて含む、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項5】 前記ポリマーマトリックスが押出成形した超高分子量ポリマーウエブである、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項6】 前記超高分子量ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンである、請求項5に記載のポリマーウエブ。

【請求項7】 前記超高分子量ポリオレフィンを、電解液の導入後ゲル化電解質を作るのに十分な量の、フッ化ポリビニリデン、フッ化ポリビニリデンコポリマー、ポリエチレンオキシド、およびポリアクリロニトリルの1種または2種以上と組み合わせた、請求項5に記載のポリマーウエブ。

【請求項8】 複数の電極を有し、電解質で満たした容器内に巻くか、または積

み重ねた形のエネルギー貯蔵装置において、導電性を有する材料組成物を結合するポリマーマトリックスを含んだフィルム電極を含み、かつ該ポリマーマトリックスが自立特性を有するマイクロポラスウェブを形成するのに十分な分子鎖の絡み合いを付与するような量と分子量の超高分子量ポリオレフィンを含む改良を行った、エネルギー貯蔵装置。

【請求項 9】 導電性を有する前記材料組成物が電気化学的に活性な粉体を含む、請求項 8 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 10】 前記電気化学的に活性な粉体が、酸化リチウムニッケル、酸化リチウムコバルトおよび酸化リチウムマグネシウムを含むリチウムインターカレーション化合物；酸化鉛（II）、酸化鉛（II，III）および鉛と酸化鉛との混合物；二酸化マンガンを；酸化亜鉛；ニッケル；亜鉛；鉛；銀；鉄；酸化鉄；ランタンニッケル（ LaNi_5 ）を含む金属水素化物；酸化コバルト；ニッケル、亜鉛、カドミウムおよびコバルトの水酸化物；天然もしくは合成の黒鉛、カーボンブラック、コークス、メソカーボンマイクロビーズ、または活性炭素を含む、繊維状、粉状もしくはマイクロビーズ状の結晶または非晶質の炭素質材料を含む、請求項 9 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 11】 ポリマーウェブに適用されて、前記エネルギー貯蔵装置用金属化電流集電体金属層を作る金属層をさらに含む、請求項 8 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 12】 前記金属層が金属格子、有孔金属シート、金属フィルムおよびホイルの一つを含む、請求項 11 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 13】 前記金属層がスパッタ析出、無電解析出、電着、プラズマスプレー、または金属スラリーのロール塗布によりマイクロポラスシート上に形成した金属フィルム、またはマイクロポラスフィルムに積層した多孔質もしくは非多孔質金属ホイルのひとつを含む、請求項 11 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 14】 前記フィルム電極が、導電性を有する材料を結合する、押出成形した多孔質超高分子量ポリオレフィンウェブである、請求項 8 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 15】 前記超高分子量ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンであ

る、請求項8に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項16】 多層ウェブとして形成された電極組立体であって、

陽極層と陰極層との間に位置し、かつ密着して結合した隔壁層；

超高分子量ポリオレフィンから押出成形されたウェブとして成形した該隔壁層；および、

それぞれ超高分子量ポリオレフィンと導電性を有する材料組成物との混合物から押出成形ウェブとして作った、陽極層および陰極層；
を含む、電極組立体。

【請求項17】 前記隔壁層が非導電性充填剤をさらに含む、請求項16に記載の電極組立体。

【請求項18】 それぞれ陽極層および陰極層の異なる方の層に結合して電気化学セルを形成する1対の電流集電体層をさらに含む、請求項16に記載の電極組立体。

【請求項19】 隔壁層と陽極層および陰極層のそれぞれとの間の密着した結合が、押出または積層のうちの1つにより達成された、請求項16に記載の電極組立体。

【請求項20】 陽極層、陰極層および隔壁層からなる単一の電極組立体を多層ウェブとして同時に作る共押出し法であって、

超高分子量ポリオレフィン、可塑剤、および陽極活性材料を陽極押出機に導入して、陽極押出し層を作り、

超高分子量ポリオレフィン、可塑剤、および陰極活性材料を陰極押出機に導入して、陰極押出し層を作り、

超高分子量ポリオレフィン、可塑剤、および非導電性材料充填剤を隔壁押出機に導入して、隔壁押出し層を作り、かつ

陽極、陰極および隔壁押出し層の隣接する層間に密着結合を形成して、陽極押出し層と陰極押出し層との間に隔壁押出物を配置した多層ウェブを形成する、
共押出し法。

【請求項21】 前記密着結合の形成が、陽極層、陰極層および隔壁押出し層を共押出しすることを含む、請求項20に記載の方法。

【請求項 2 2】 前記密着結合の形成が、陽極層、陰極層および隔壁押出層を正
規相することを含む、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 3】 1 対の電流集電体層の異なる方を陽極押出層および陰極押出層
のそれぞれに結合して電気化学セルを形成することをさらに含む、請求項 2 1 に
記載の方法。

【請求項 2 4】 マイクロポラスウエブのポリマーマトリックスが約 0. 2 5
の体積含有率を超えない、請求項 1 に記載の方法。

【手続補正書】

【提出日】 平成13年9月6日 (2001. 9. 6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 自立マイクロポーラスポリマーウエブであって、該ウエブは導電性を有する材料組成物を結合する押出し成形したポリマーマトリックスを含み、該ポリマーマトリックスが、自立特性を有しかつ約0.20と約0.8との間の体積含有率を有する孔を有するマイクロポーラスウエブを形成するのに十分な分子鎖の絡み合いを付与するような分子量の超高分子量ポリオレフィンを含む、自立マイクロポーラスポリマーウエブ。

【請求項2】 ポリマーウエブに適用されて金属化電流集電体を形成する金属層をさらに含む、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項3】 導電性を有する前記材料組成物が電気化学的に活性な粉体を含む、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項4】 導電性を有する前記材料組成物が電気化学的に活性な粉体を導電剤と組み合わせて含む、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項5】 前記ポリマーマトリックスが押出成形した超高分子量ポリマーウエブである、請求項1に記載のポリマーウエブ。

【請求項6】 前記超高分子量ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンである、請求項5に記載のポリマーウエブ。

【請求項7】 前記超高分子量ポリオレフィンを、電解液の導入後ゲル化電解質を作るのに十分な量の、フッ化ポリビニリデン、フッ化ポリビニリデンコポリマー、ポリエチレンオキシド、およびポリアクリロニトリルの1種または2種以上と組み合わせた、請求項5に記載のポリマーウエブ。

【請求項8】 複数の電極を有し、電解質で満たした容器内に巻くか、または積

み重ねた形のエネルギー貯蔵装置において、導電性を有する材料組成物を結合するポリマーマトリックスを含んだフィルム電極を含み、かつ該ポリマーマトリックスが自立特性を有するマイクロポラスウエブを形成するのに十分な分子鎖の絡み合いを付与するような量と分子量の超高分子量ポリオレフィンを含む改良を行った、エネルギー貯蔵装置。

【請求項 9】 導電性を有する前記材料組成物が電気化学的に活性な粉体を含む、請求項 8 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 10】 前記電気化学的に活性な粉体が、酸化リチウムニッケル、酸化リチウムコバルトおよび酸化リチウムマグネシウムを含むリチウムインターカレーション化合物；酸化鉛（II）、酸化鉛（II，III）および鉛と酸化鉛との混合物；二酸化マンガン；酸化亜鉛；ニッケル；亜鉛；鉛；銀；鉄；酸化鉄；ランタンニッケル（ LaNi_5 ）を含む金属水素化物；酸化コバルト；ニッケル、亜鉛、カドミウムおよびコバルトの水酸化物；天然もしくは合成の黒鉛、カーボンブラック、コークス、メソカーボンマイクロビーズ、または活性炭素を含む、繊維状、粉状もしくはマイクロビーズ状の結晶または非晶質の炭素質材料を含む、請求項 9 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 11】 ポリマーウエブに適用されて、前記エネルギー貯蔵装置用金属化電流集電体金属層を作る金属層をさらに含む、請求項 8 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 12】 前記金属層が金属格子、有孔金属シート、金属フィルムおよびホイルの一つを含む、請求項 11 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 13】 前記金属層がスパッタ析出、無電解析出、電着、プラズマスプレー、または金属スラリーのロール塗布によりマイクロポラスシート上に形成した金属フィルム、またはマイクロポラスフィルムに積層した多孔質もしくは非多孔質金属ホイルのひとつを含む、請求項 11 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 14】 前記フィルム電極が、導電性を有する材料を結合する、押出成形した多孔質超高分子量ポリオレフィンウエブである、請求項 8 に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項 15】 前記超高分子量ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンであ

る、請求項8に記載のエネルギー貯蔵装置。

【請求項16】 多層ウェブとして形成された電極組立体であって、

陽極層と陰極層との間に位置し、かつ密着して結合した隔壁層；

超高分子量ポリオレフィンから押出成形されたウェブとして成形した該隔壁層；および、

それぞれ超高分子量ポリオレフィンと導電性を有する材料組成物との混合物から押出成形ウェブとして作った、陽極層および陰極層；を含む、電極組立体。

【請求項17】 前記隔壁層が非導電性充填剤をさらに含む、請求項16に記載の電極組立体。

【請求項18】 それぞれ陽極層および陰極層の異なる方の層に結合して電気化学セルを形成する1対の電流集電体層をさらに含む、請求項16に記載の電極組立体。

【請求項19】 隔壁層と陽極層および陰極層のそれぞれとの間の密着した結合が、押出したまたは積層のうちの1つにより達成された、請求項16に記載の電極組立体。

【請求項20】 陽極層、陰極層および隔壁層からなる単一の電極組立体を多層ウェブとして同時に作る共押し法であって、

超高分子量ポリオレフィン、可塑剤、および陽極活性材料を陽極押し機に導入して、陽極押し層を作り、

超高分子量ポリオレフィン、可塑剤、および陰極活性材料を陰極押し機に導入して、陰極押し層を作り、

超高分子量ポリオレフィン、可塑剤、および非導電性材料充填剤を隔壁押し機に導入して、隔壁押し層を作り、かつ

陽極、陰極および隔壁押し層の隣接する層間に密着結合を形成して、陽極押し層と陰極押し層との間に隔壁押し物を配置した多層ウェブを形成する、共押し法。

【請求項21】 前記密着結合の形成が、陽極層、陰極層および隔壁押し層を共押ししすることを含む、請求項20に記載の方法。

【請求項22】 前記密着結合の形成が、陽極層、陰極層および隔壁押出層を正規相することを含む、請求項20に記載の方法。

【請求項23】 1対の電流集電体層の異なる方を陽極押出層および陰極押出層のそれぞれに結合して電気化学セルを形成することをさらに含む、請求項21に記載の方法。

【請求項24】 マイクロポーラスウエブのポリマーマトリックスが約0.25の体積含有率を超えない、請求項1に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0009

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、導電特性を有する材料組成物を結合するポリマーマトリックス（すなわち導電性マトリックス）からなるポリマーマトリックス自立マイクロポーラスポリマーシートである。ポリマーマトリックスはUHMWPEを含むことが好ましく、材料組成物は粉状であることが好ましい。UHMWPEは、自立特性を有するシートを形成するのに十分な分子鎖の絡み合いを与える分子量のものであり、また材料組成物粉体は、比較的表面积が小さく、かつバッテリー隔壁技術に用いられる沈降ケイ素と比較して油吸着値が実質的に減少したものである。シートのポリマーマトリックスは体積含有率が約0.20以下であり、ポリマーシートの空隙または孔の体積含有率は約0.2と約0.8との間である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M4/62 H01M4/64 H01M2/16 H01M4/02 H01M4/96 H01M10/04 H01M6/06 H01M10/40 H01G9/00					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M H01G					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) PAJ, EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 353 (E-1393), 5 July 1993 (1993-07-05) -& JP 05 054892 A (UNITIKA LTD; OTHERS: 01), 5 March 1993 (1993-03-05) abstract				1, 3, 6
A	—				8-10, 15
P, X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 June 1999 (1999-06-30) -& JP 11 086848 A (NITTO DENKO CORP), 30 March 1999 (1999-03-30) abstract				1, 3, 5, 6
A	—				8-10, 15
-/-					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.					
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "8" document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search 10 August 2000			Date of mailing of the international search report 18/08/2000		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Gamez, A		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/US 00/04204

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 256 205 A (GRACE W R & CO) 24 February 1988 (1988-02-24) page 3, line 29 - line 38 page 3, line 49 - page 4, line 19 page 5, line 31 - line 54	1,3,6
A	examples 1,2,5	8-10,12, 15,16,19
A	----- US 5 143 805 A (ANDERMAN MENAHEM ET AL) 1 September 1992 (1992-09-01) page 4, line 11 - line 29 column 5, line 3 - line 14 column 6, line 36 - line 54 column 8, line 23 - line 3336; example 6	1,3,6, 8-12,15
A	----- EP 0 603 500 A (MITSUBISHI CHEM IND) 29 June 1994 (1994-06-29) page 2, line 55 - page 3, line 12 page 6, line 48 - page 7, line 41	16
P,A	----- WO 99 34466 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;HAHN ALFRED (DE); HEDRICH PETER (DE); PREIS) 8 July 1999 (1999-07-08) page 4, line 3 - line 30 page 6, line 21 - line 5 page 10, line 12 - line 32 figure 1	20-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 00/04204

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 05054892 A	05-03-1993	NONE	
JP 11086848 A	30-03-1999	NONE	
EP 0256205 A	24-02-1988	US 4791037 A AT 56312 T AU 587116 B AU 7057187 A BR 8701303 A CA 1278336 A DE 3764741 D IL 81960 A JP 2588523 B JP 63051048 A KR 9515168 B	13-12-1988 15-09-1990 03-08-1989 18-02-1988 22-03-1988 27-12-1990 11-10-1990 17-09-1990 05-03-1997 04-03-1988 23-12-1995
US 5143805 A	01-09-1992	AT 99836 T AU 605140 B AU 7057087 A BR 8701306 A CA 1278033 A DE 3788671 D DE 3788671 T EP 0243653 A ES 2048727 T HK 1008121 A IL 81959 A JP 2750350 B JP 63250055 A JP 2986431 B JP 10083839 A KR 9601145 B US 4853305 A	15-01-1994 10-01-1991 01-10-1987 29-12-1987 18-12-1990 17-02-1994 28-04-1994 04-11-1987 01-04-1994 30-04-1999 10-06-1990 13-05-1998 17-10-1988 06-12-1999 31-03-1998 19-01-1996 01-08-1989
EP 0603500 A	29-06-1994	CA 2109360 A DE 69320927 D DE 69320927 T JP 3050021 B JP 7029563 A US 5683634 A JP 6240043 A	22-06-1994 15-10-1998 18-02-1999 05-06-2000 31-01-1995 04-11-1997 30-08-1994
WO 9934466 A	08-07-1999	AU 1657399 A	19-07-1999

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L	23/06	C 0 8 L	5 H 0 2 8
	27/16		5 H 0 2 9
	35/04		5 H 0 5 0
	71/02		
H 0 1 B	1/20	H 0 1 B	B
H 0 1 M	4/04	H 0 1 M	Z
	6/02		Z
	10/04		Z
	10/06		Z
	10/24		
	10/40		Z
// B 2 9 K	23:00	B 2 9 K	
	105:04		
B 2 9 L	7:00	B 2 9 L	
	9:00		
	31:34		

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ジェームス ヤング

アメリカ合衆国 オレゴン州 97707 サ
ンリヴァー コットンウッド ロード
18160

(72)発明者 リチャード ダブリュー ベカラ

アメリカ合衆国 オレゴン州 97330 コ
ーヴァリス ノースウェスト ラークスバ
ー プレイス 2839

F ターム(参考) 4F207 AA06 AA16 AA20 AA32 AC04
AE03 AG01 AG03 AG20 KA01
KB21 KK81 KL64 KL84
4J002 AE033 BB031 BB033 BD142
BG102 CH022 DA027 DA037
DB017 DE057 DE097 DE107
DE117 DE157 EA016 EA026
EA036 FD117 GQ02
5G301 DA08 DA10 DA15 DA18 DA44
DA47 DD10
5H017 BB03 BB08 CC01 CC05 CC25
DD05 EE01 EE02 EE04 EE06
EE07 HH01 HH02
5H024 AA02 AA03 AA11 AA14 BB08
BB09 CC12 DD09 DD15 DD17
EE09 HH01
5H028 BB07 CC10 CC12 EE01 EE04
EE05 EE06 EE10 FF09 HH01
5H029 AK02 AK03 AK06 AK07 AK08
AK11 AL02 AL03 AL06 AL07
AL08 AL11 CJ07 CJ22 CJ24
DJ04 DJ07 DJ08 DJ09 DJ12
DJ13 EJ01 EJ12 HJ01
5H050 BA00 CA02 CA07 CA14 CA15
CA16 CA17 CB02 CB07 CB08
CB09 CB11 DA04 DA09 DA10
DA13 DA14 EA23 EA24 FA02
FA05 FA13 FA18 GA08 GA09
GA22 GA24 HA01